



الكيمياء التحليلية العملي

تأليف جون إج كندي

ترجمة

نبيل عادل فخري   سرمد بهجت ديكران

١٩٩١ م - ١٤١١ هـ

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة صلاح الدين

الكيمياء التحليلية العملي

Analytical Chemistry Practice

تأليف
John H. Kennedy

ترجمة

نبيل عادل فخري   سرمد بهجت ديكران

ساعدت جامعة صلاح الدين على نشر الكتاب

١٩٩١م - ١٤١١ هـ

مقدمة المؤلف :

يحاول هذا الكتاب العملي اتمام كتاب اساسيات الكيمياء التحليلية ، حيث يصف الفصل الاول منه الاساليب المختبرية ، ويتضمن ايضا السلامة المختبرية. بينما تتبع الفصول الخمسة اللاحقة ترتيب الكتاب المنهجي نفسه وكما يأتي :
الوزنية ، الحجمية ، الطيفية ، الكهربائية التحليلية ،واساليب الفصل.

لقد اعطيت مقدمة قصيرة من الاساسيات مع مصادر للمواد النظرية في الكيمياء التحليلية ، وتتبع الاساسيات طرائق عمل مفصلة ، تشرح او تفصل الملاحظات لبعض تفاصيل طريقة العمل. حيث انه على الطالب قراءة طريقة العمل بأكملها ، وبضمنها الملاحظات قبل البدء بالتجربة .ويتضمن الكتاب العملي العديد من التجارب التقليدية التي مر عليها الزمن مثل التعيين الوزني للكلوريد وتعيين الحديد في الخام بالتسحيح مع برمنكنات البوتاسيوم. لقد اعطى الكتاب اهتماما للطرائق الحديثة والمفيدة للعينات الاكثر اهمية ، والتي تتضمن تعيين النيكوتين في التبغ ، والكلوكوز في الدم والنتريت في اللحم والزنك في الشعر والفلوريد في معجون الاسنان. ولم تعط طرائق عمل لطيف الاشعة تحت الحمراء والرنين النووي المغناطيسي ، بينما تضمنت تجربه واحدة لطريقة الكروما توغرافيا الغازية. وعادة تعطي هذه الطرائق في فصول مختبر الكيمياء العضوية. ان بعض التجارب طويلة الى حد ما ، وقد تصبح غير ملائمة للصفوف الكبيرة ذات جدول زمني محدد . ومع ذلك فقد تصبح ذات قيمة اذا جعلت تجارب اختبارية عند نهاية الفصل الدراسي ، حيث يتمكن الطالب من العمل وبأشراف أقل.

اود ان اشكر البروفسور Harold Mac Nair في معهد فرجينيا الفني لمراجعته طرائق العمل المذكورة جميعها ، ولاستعمال احدى تجاربه والتي اعطيت في طريقة العمل 6 – 6. وختاما اود ان اشكر العديد من طلبتي في الكيمياء التحليلية الذين اجروا عددا كبيرا من هذه التجارب ، وكذلك اشكر مساعديهم في التدريس الذين ساعدوا في التخلص من اخطاء التجارب غير المنجزة.

John H. Kennedy

مقدمة المترجمين:

بالنظر لاهمية هذا الكتاب بالنسبة لطلبة الدراسات الاولية فقد ارتأينا ترجمته ليكون جهدا متواضعا في سبيل دفع عجلة التعريب والتأليف في الوطن العربي عامة وفي العراق خاصة. لقد اولت القيادة السياسية اهمية كبيرة بعملية التعليم في مراحلها المختلفة بما فيها المعاهد والجامعات، وقد قدمت القيادة السياسية دعما وتشجيعا من خلال وعي حقيقة اساسية وهي انه لايكون هناك تطور بدون تبني العلم كنقطة ارتكاز ، وهذه الحقيقة جسدتها مقولة القائد صدام حسين حفظه الله حين قال :

(ان حاجة الامة العربية الى الاهتمام بالعلم مساوية لحاجتها لان تعيش، اذ لم يعد بالامكان لاية امة ان تعيش كامة محترمة يكون لها دور في المجتمع الانساني العالمي لبناء الحضارة او الحضارات الانسانية من دون ان تحترم العلم ويكون لها باع محدد في تطوير اكتشافاته واستخدماته).

كما اولت قيادة الحزب والثورة والرفيق القائد صدام حسين حفظه الله بصورة خاصة اهتماما بالجامعات ويتجلى ذلك بمقولة سيادته.

(ان الجامعات هي مركز البحوث وهي مركز التصور وليس مركز التعامل مع الموجود وانما هي مركز التصور الذي ينقل الموجود الى حالات افضل).

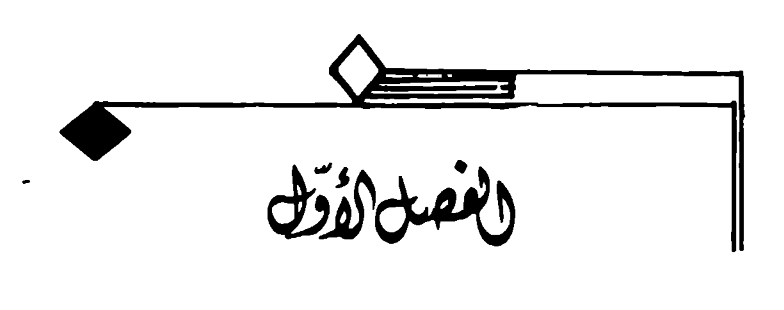
واخيرا نقدم شكرنا لوزارة التعليم العالي والبحث العلمي ورئاسة جامعة صلاح الدين وكلية التربية لاتاحتها الفرصة لترجمة هذا الكتاب ولدعمها المتواصل للدراسات العلمية والتربوية . ونتقدم بالشكر والتقدير للدكتور اسماعيل محمد الطاهر لجهوده في تقويم الكتاب علميا والدكتور حميد ادم ثويني للتصحيحات اللغوية القيمة.

والله ولي التوفيق

المترجمان

نبيل عادل فخري　　　　سرمد بهجت ديكران

المحتويات Contents



1 – تقنيات مختبرية عامة General Laboratory Techniques

في فصل المقدمة هذا ، سيتم مناقشة العديد من التقنيات المختبرية الشائعة ، المستعملة في الطرق التحليلية والمتضمنة قياس الكتلة وقياس الحجم والنقل الكمي . وسيؤخذ بنظر الاعتبار تقنيات مختبرية اكثر خصوصية تتضمن استعمال الاجهزة في فصول لاحقة ، مع توجيهات مفصلة لاجراء تحليلات مختلفة .

1.1 دفتر ملاحظات المختبر Laboratory Notebook

يعد الاعداد الصحيح لدفتر ملاحظات مختبري شيئا اساسا لمشروع مختبري ناجح ، سواء كان يستعمل للدراسات الاولية أم للابحاث المتقدمة أم للابحاث الصناعية المهنية . ان كلمة المفتاح هنا هي التوثيق documentation ، ويجب ادخال المشاهدات جميعها – النوعية والكمية – في دفتر الملاحظات مع التاريخ والتوقيع .

ومن ناحية مثالية فأن اي شخص ماهر في الفن ، سيتمكن من اعادة تنظيم ماتم انجازه من قبل من ومتى والنتائج .

هناك عائقان غالبا مايمنعان الطلبة من المحافظة على دفاتر ملاحظات صحيحة . الاول هو ان طرق العمل التجريبية المتبعة غالبا في كتب او ملازم موزعة خاصة ، لذلك يرى الطلبة عدم الجدوى من استنساخها في دفاتر ملاحظاتهم . ومع ذلك وحتى عند عدم تسجيل الارشادات الحرفية ، يجب ادخال اسم المصدر الى دفتر الملاحظات . هناك عادة طرائق عدة لاجراء التحليل ، وفي بعض الاحيان تستعمل اكثر من طريقة في درس

التحليل لمقارنة طريقة جديدة مع اخرى قديمة. ولادخال المشاهدات النوعية في دفتر الملاحظات اهمية عظيمة حتى عند اتباع ارشادات مطبوعة. فربما يكون لاحدى عيناتك لون يختلف عن البقية، او يحتوي محلولك راسبا لايراه الطلبة الآخرون في الصف. تساعد المشاهدات في تحديد الاخطاء وتزودنا بالوثائق المطلوبة لاهمال قيمة المحاولة بالمشاهدة (انظر الفقرة 2-6 من الكتاب النظري). العائق الثاني هو افكار الطالب المسبقة عن دفتر الملاحظات، والافكار غالبا ما تنشأ في الصفوف التي تكتب فيها التقارير المختبرية في دفتر الملاحظات والتي تقدم للتقييم. ففي أغلب الاحيان ينظم الطالب دفتر ملاحظات أنيق ورائع ومرتب بشكل جميل، وعندما يسأل يشرح الطالب بفخر أنه (او انها) يسجل المعلومات جميعها على قصاصة من الورق (ورقة ترشيح عند عدم توفر نوع آخر)، ومن ثم ينقل تلك المعلومات في البيت الى دفتر الملاحظات. ان الجمال ليس من متطلبات دفتر الملاحظات الصحيح، بل المطلوب تسجيل المعلومات الاساسية جميعها. إن دفتر الملاحظات يخص الطالب ، وان اي تقييم له من قبل المدرس يجب ان يعتمد على صحة توثيق النتائج.

دعنا ننحرف قليلا عن الموضوع ونتصور دفتر ملاحظات مختبري مستعمل في بحوث صناعية. حيث ان لكل شركة دفترا خاصا بها يؤدي ثلاث وظائف على الاقل: –

1- توثيق التجارب المنجزة والافكار الوليدة من الباحث لمساعدة الباحث في كتابة تقارير، والتخطيط لعمل مستقبلي.
2- توثيق التجارب المنجزة والافكار الوليدة في حالة ترك الباحث للعمل واستمرار انجاز المشروع من قبل شخص آخر.
3- توثيق التجارب المنجزة والافكار الوليدة لمساعدة الشركة في الحصول على براءة اختراع، وفي رفع الدعاوي الخاصة ببراءة الاختراع.

ان الوظيفة الاولى مشابهة لتلك التي لدفتر ملاحظات الطالب على الرغم من ان التجارب المستقبلية تملأ من قبل مفردات الفصل الدراسي.

يعد التقديم الواضح شيئا اساسا للوظيفة الثانية ومع ذلك فأن الطالب سيكون حكيما عند المحافظة على دفتر ملاحظات واضح بصورة كافية لكي يستطيع شخص آخر متابعة العمل واكتشاف معنى النتائج. ويتوضح السبب لذلك عندما يستلزم الامر رجوع الطالب الى التجربة بعد اسابيع عدة، وذلك لكون التقرير الاولي غير مقبول لسبب ما. إن

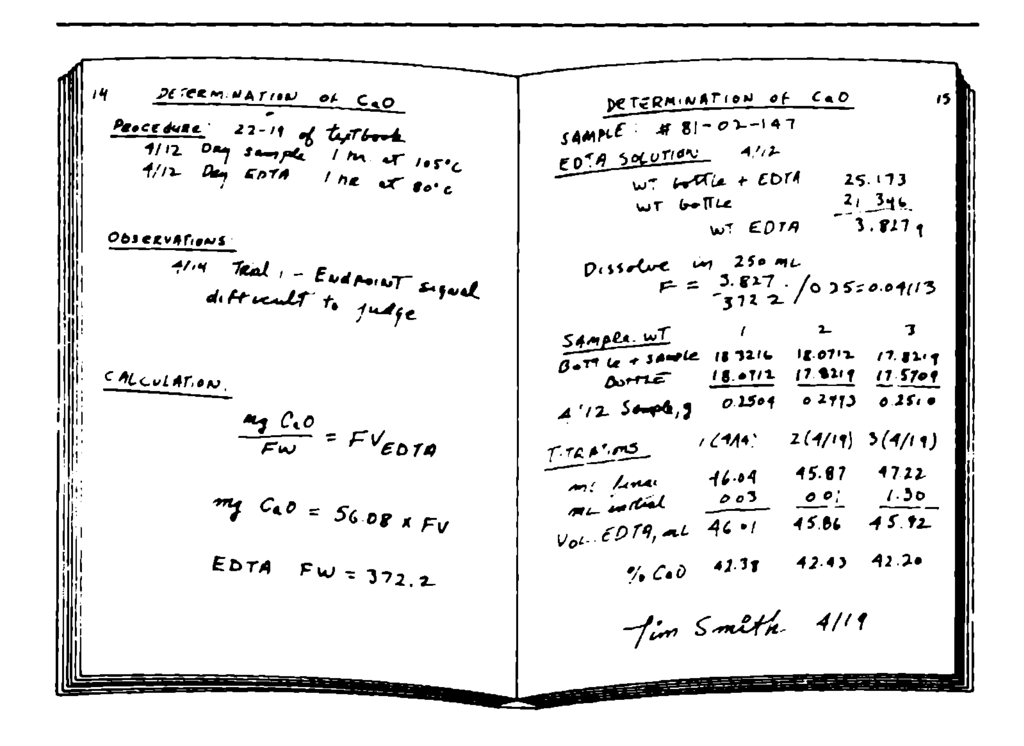
المعلومات المدونة في دفتر الملاحظات والتي كانت تبدو واضحة في اليوم الذي دونت فيه قد تكون الآن غير واضحة للطالب الذي كتبها ، وقد تكون هناك حاجة لاعادة تجربة كاملة بسبب عدم امكان اعادة تنظيم العمل الاصلي.

تضع الوظيفة الثالثة متطلبات عدة لاعداد دفتر الملاحظات والتي قد تكون غير ضرورية لدفتر ملاحظات دراسي. ومع ذلك فالكثير من الطلبة الذين يدرسون فصولا في الكيمياء التحليلية قد ينخرطون في يوم ما في البحوث الصناعية لذلك يكون لاكتسابهم عادات جيدة في بداية مراحل التعلم قيمة عظيمة . ماهي بعض تلك المتطلبات؟.

يجب استعمال دفتر ملاحظات مجلد مع صفحات مرقمة بصورة متعاقبة وبذلك لايمكن اضافة او حذف صفحات في المستقبل. كما يجب وضع التاريخ على الصفحات جميعها مع التوقيع ، وعادة مايشهد عليها كيمياوي آخر، لاسيما عند تسجيل فكرة واجراء تجربة رئيسة Key experiment (تسجل فكرة براءة اختراع للعمل) ويجب تسجيل المدونات جميعها بالحبر وتأشير الصفحات جميعها غير المستعملة لمنع التدوين في اي وقت لاحق . ولا يجوز مسح او ازالة اي من المدونات. يجب تأشير الاخطاء حيث تكتب بداياتها بحروف كبيرة كما يحدث عند اجراء تغيير في العقود القانونية. ويجب كتابة الاسباب لاي رقم مغير في فقرة المشاهدة.

على الرغم من عدم الحاجة الى الجمال وكون مسألة التنظيم متروكة للعالم ، يجب ان يكون دفتر الملاحظات مرتبا بصورة مقبولة لانجاز الاغراض المحددة. إن احدى طرائق انجاز شكل الترتيب هي ادخال المعلومات الكمية جميعها على احدى الجهات (على سبيل المثال ، الجهة اليمنى من الصفحة) ، بينما تسجل طرائق العمل جميعها (او مصادر طرائق العمل) والمشاهدات النوعية على الجهة الاخرى (على سبيل المثال ، الجهة اليسرى من الصفحة) ، كما هو مبين في الشكل 1-1.

ماهي المشاهدات النوعية الوثيقة الصلة بالموضوع؟ انه من الافضل كثيرا تسجيل العديد من الاشياء التي تعد غير ضرورية حذف شيء قد يصبح عاملا خطيرا. اذا سنحت لك فرصة مناسبة لرؤية دفتر ملاحظات عالم مشهور ، فقد تجد العديد من الاشياء العادية والمشاهدات النوعية غير المهمة. يستطيع المؤلف ان يورد مثالا من تجربته الشخصية : —



الشكل 1-1 مثال لدفتر ملاحظات مستعمل لتدوين نتائج عملية تعين اوكسيد الكالسيوم.

يمكن اجراء اختزال اليورانيوم IV الى اليورانيوم III في مختزل جونز Jones reductor ، فاذا كان الاختزال تاما اصبح لون المحلول احمر نتيجة لـ U(III)، ولكن اذا لم يتم الاختزال ، فسيكون لون المحلول اخضر غامقا نتيجة لوجود U(IV). إن التجارب المعادة التي كان من المفترض ان تعطي U(III)نقيا قد اعطت محلولا اخضر غامقا في المختبر الثاني .

واخيرا تبين بان التغير في اللون المرئي ليس بسبب U(IV)بل لكون المختبر الاول قد أضيء بضوء مصابيح خيط التنكستن بينما أضيء المختبر الثاني بمصابيح الفلورسينت.

تزداد الدقة في تقديم المعلومات باستعمال دفتر ملاحظات ذي صفحات مخططة على شكل مربعات. ومثل هذه الصفحات تسهل عمل، جداول للمعلومات ، ويمكن من تسجيل المعلومات بشكل بياني مباشرة. يجب تأشير المعلومات جميعها ، ويتم ذلك بادخالها الى الجداول. وبوضوح فإن هذا يتطلب تخطيطيا مسبقا من جانب الباحث. ومع ذلك فحتى افضل تخطيط موضوع يمكن أن يفشل ، لذلك يجب ترك فراغ متاح لأية

معلومات ضرورية اضافية . يمكن ان نورد احد الامثلة البسيطة عن طريقة حجمية صمم فيها جدول لتدوين قراءات السحاحة الابتدائية والنهائية والتي كان فيها تركيز المادة المراد تحليلها عاليا جدا بصورة غير متوقعة بحيث زاد حجم الكاشف عن سعة السحاحة 50مللتر ، وتتطلب اعادة ملئ السحاحة واخذ قراءات حجمية اضافية . -

يجب استعمال دفتر الملاحظات بحذر. على سبيل المثال ، لايجوز ان يستعمل كصينية لحمل بيكرات تحتوي على حوامض اوقواعد مركزة ، حيث ان انسكاب احداها يؤدي الى مسح المعلومات جميعها لفصل كامل . كما يجب حماية دفتر الملاحظات من التأكل الكيميائي والنار والطعام ومن فقدان التوضيح الصحيح .

تصور بعض الشركات الصناعية دفتر الملاحظات المختبري على الميكروفلم microfilm بصورة دورية لمنع فقدانها .

وتمنع هذه الطريقة ايضا ادخال تدوينات الى التوثيق في وقت لاحق . كما يجب على الطالب ان يتذكر دائماً بان فقدان دفتر الملاحظات قد يتطلب العديد من الساعات المختبرية الاضافية في اعادة التجارب . وقد يكون هذا محفزاً كافياً للمحافظة والاهتمام بدفتر ملاحظات صحيح .

1 – 2 قياس الكتلة Measurement of mass

تدخل عملية الوزن في اغلب طرق العمل التحليلية . ان الفصل 5 في الكتاب النظري مكرس للطرق الوزنية من التحليل والتي يكون فيها المؤشر الكمي هو الكتلة . من ناحية اخرى ، وفضلاً عن ذلك فان التحليلات جميعها المحتوية على عينات صلبة تقريباً تسجل محتوى المادة المحللة على اساس الوزن ، وهذا يعني النسبة المئوية الوزنية ، لذلك يجب وزن العينة قبل اجراء التحليل . وبالرغم من ان التركيب بالحجم غالباً ما يستعمل للعينة السائلة والغازية ، فان التركيب بالوزن شائع ايضاً . اخيراً يتضمن تحضير الكواشف والمحاليل القياسية المستعملة في التحليل عادة عملية وزن . لاتجرى عمليات الوزن جميعها بالميزان نفسه : –

يجرى وزن كميات صغيرة من المادة بدرجة عالية من الدقة بميزان تحليلي analytical balance ، بينما يتم وزن كميات كبيرة من المادة والتي تحتاج الى مستوى متوسط من الدقة عادة بميزان التحميل من الاعلى top Loading او ميزان ثلاثي -_الذراع triple-beam balance .

الكتلة مقابل الوزن : Mass Versus Weight

بالرغم من تسمية قياس الكتلة «عملية وزن» لكنه يجب التذكر بان هناك فرقاً اساساً بين الكتلة والوزن.

في المختبر، تقاس الكتلة ، التي هي مقياس لكمية المادة ، m ، الموجودة . والوزن في الحقيقة هو مقياس للقوة ، الذي يكون فيه التعجيل نتيجة للجذب الارضي ، g . وهذا يعني (قانون نيوتن الثاني) ،

$$f = ma \qquad (1-1)$$

$$w = mg \qquad (1-2)$$

وهكذا ، ومن المعادلة (1-2) ، نرى بان الوزن يتناسب طردياً مع الكتلة ويكون g ثابت التناسب . تظهر التعقيدات لكون الـ g غير ثابت عند النقاط جميعها على الارض. ان الوزن ، W ، لشيء ما في مدينة دينفر Denver الواقعة على ارتفاع 5500 قدم فوق سطح البحر هو اقل من وزن الشيء نفسه في مدينة سان دياكو San Diego الواقعة قرب سطح البحر ولكن كتلة الشيء ، m هي نفسها . لاعطاء مثال اكثر اثارة ، فان وزن رجل الفضاء على القمر هو $\sim \frac{1}{6}$ مقداره فقط على الارض ، لكن تبقى كتلته نفسها . لهذا يتبين بسهولة لماذا تقاس الكتلة في العمل العلمي - على عكس الوزن - حيث يمكن اعادة اجراء التجارب في انحاء العالم جميعها وحتى في مختبرات الفضاء مستقبلاً .

يقاس الوزن لشيء «ما بكفة الميزان ، وتقاس الكتلة بالميزان. وبالميزان ، يقارن وزن الشيء مع وزن كتلة معروفة ، $m_{\text{قياسي}}$. وبما انه قد تم اجراء عمليتي الوزن عند النقطة نفسها في مجال الجذب الارضي (او مجال جذب آخر) ، فان قيم g تكون متساوية . وهكذا ، فعند حصول التوازن ،

$$w = w_{\text{قياسي}} \quad (1-3)$$

$$mg = m_{\text{قياسي}}\, g$$

$$m = m_{\text{قياسي}} \quad (1\text{-}4)$$

يتم وزن الاشياء على الميزان ، ولكن تكون النتيجة النهائية هي الكتلة . تحدد عملية الوزن بوضوح بالقابلية على ملاحظة الوزن المكافىء (المعادلة 3-1) والشك في قيمة الكتلة القياسية (المعادلة 4-1) .

تتوفر كتلة قياسية عالمية على هيئة كتلة 1 – كغم من سبيكة بلاتين– ايريديوم مخزونة في سفريس– فرنسا Sevres, France .

وتتوفر مقاييس ثانوية (معايرة مقابل المقياس العالمي) في انحاء العالم جميعها وفي مكان مثل المكتب القومي للمقاييس National Burea of Standards(NBS) في واشنطن . يمكن ارسال الاوزان القياسية في المختبرات الى الـ (NBS) للمعايرة ومن ثم يمكن استعمال هذه الاوزان التي تم معايرتها من قبل الـ (NBS) لمعايرة اوزان اخرى ولمعايرة ميزان تحليلي احادي الكفة .

الميزان التحليلي : Analytical balance

الميزان التحليلي هو جهاز له القدرة على اكتشاف الفرق في الوزن بين الوزن القياسي والعينة (معادلة 3-1) لـ > 1 جزء من المليون 1ppm > على سبيل المثال ، يمكن بسهولة تمييز فرق مقداره 10^{-4} غم في وزن 10^{-2} غم . ان الميزان التحليلي المثالي الموجود في مختبر التحليلية له قدرة وزن 160 الى 200 غم وحساسية مقدارها ± 0.1 ملغم . لذلك يمكن وزن عينات ذات زنة > 100 ملغم وضبط مقداره ± 0.1 % .

تتوفر للعينات الأصغر موازين شبة مايكروية Semimicro bolances (ذات قدرة وزن 50 الى 100 غم وحساسية مقدارها 0.01 ملغم) وموازين تحليلية مايكروية micro analytical balances (ذات سعة 10 -20 غم وحساسية مقدارها ± 0.001 ملغم) .

ان الجهاز التقليدي هو ميزان ذو كفتين وذراعين متساويين ، حيث توضع العينة على احدى الكفتين وتوضع الاوزان القياسية على الكفة الاخرى . لايزال استعمال هذا النوع من الميزان شائعاً جداً ، الا انه بدأ الميزان الجديد ذا الكفة الواحدة والذراع غير المتساوية

يصبح الميزان التحليلي المفضل ، وذلك لسرعته وملاءمته ولدقته العالية . يحتوي النوعين على العناصر الاساسية نفسها على الرغم من ان بعضها مخفياً عن النظر في الميزان ذي الكفة الواحدة .

ان الذراع هو العنصر الاساسي للميزان . كما هو مبين في الشكل 1-2 ، ترتكز الرافعة (١) على داعم مركزي . ويتم احداث التماس بموشور ذي حافة شبيهة بالسكين (2) مرتكز على سطح أملس ومستو بصورة حرجة حيث يوفر ذلك حاملا ذا احتكاك واطئ جداً ، وتعتمد الحساسية العالية للميزان على هذا الحامل . تصنع الحافة الشبيهة بالسكين والقاعدة الملساء من مادة صلبة جداً ومقاومة لفترة طويلة مثل الياقوت الصناعي .

عند وضع جسم على احد طرفي الذراع فانه يحدث عزما moment (القوة مضروبة في المسافة) ، والذي يحاول ان يدير الذراع حول نقطة الارتكاز التي تكون على شكل سكين . تعاكس هذا العزم في الميزان التقليدي ذي الكفتين الاوزان الموضوعة على الجهة الاخرى للذراع وتحدث عزماً معاكساً مساوياً . لذلك ،

العزم المتكون نتيجة للعينة = القوة × المسافة = mgL_1

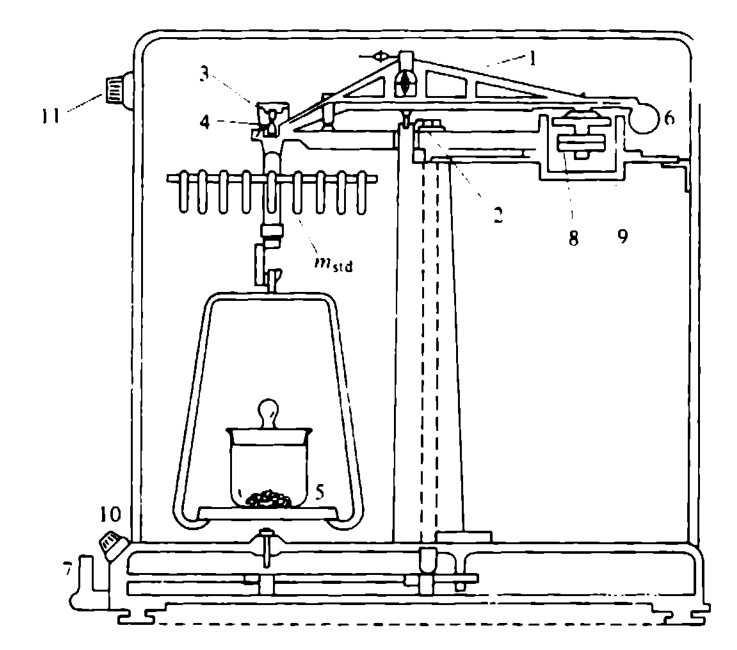
العزم المتكون نتيجة للاوزان = $m_{\text{القياسي}}\, gL_2$

عند نقطة الاتزان ، $mgL_1 = m_{\text{القياسي}}\, gL_2$ (1-5)

اذا (واذا فقط) كان طولا الذراعين L_1 و L_2 متساويين ، فأن $m = m_{\text{القياسي}}$. ان تساوي طول الاذرع هو مطلب حرج آخر في بناء الميزان التقليدي ويمكن فحصه باوزان قياسية .

ان احدى فوائد الموازين الحديثة احادية الكفة هو عدم اهمية تساوي الذراعين وذلك لوضع الاوزان القياسية والعينة على الجهة نفسها من الذراع . عند اضافة العينة ترفع الاوزان القياسية لكي تعاد نقطة التوازن (الوزن بالتعويض) ، وبذلك فأن وزن العينة يساوي مجموع الاوزان القياسية المرفوعة . كذلك تتوفر موازين كهربائية تستعمل فيها قوة كهرومغناطيسية بدلا من الاوزان القياسية لاعادة نقطة التوازن .

لتعريف طول الذراع بدقة ، يجب ان تثبت العينة على بعد محدد على الذراع بصورة واضحة . ويتم ذلك بوساطة الركاب stirrup (3 في الشكل 1-2) الذي يستقر على حافة اخرى شبيهة بالسكين (4) . وهذه فائدة اخرى للميزان ذي الكفة الواحدة ، حيث يحتاج



الشكل 1 – 2 : مخطط مفصل لميزان احادي الكفة وغير متساوي الذراعين (مؤسسة متلر للاجهزة) . (1) ذراع (2) حافة شبيهة بالسكين (3) رّكاب (4) حافة شبيهة بالسكين للركاب والكفة (5) كفة الميزان (6) صفيحة زجاجية (مؤشر) لميزان ذي كفة واحدة (7) مفتاح ايقاف الكفة والذراع (8) مكبس موهن الذبذبة الهوائي (9) اسطوانة مركزية لموهن الذبذبة الهوائي (10) مفتاح ازالة الاوزان القياسية (11) مفتاح التصفير.

الى ركاب واحد فقط مع حافة شبيهة بالسكين ملحقة ، بينما يحتاج الميزان ذو الكفتين الى ركابين. توضع العينة على الكفة (5) ، التي تكون متصلة بالركاب.

يجب ان يتمكن المشاهد من ملاحظة وقت حصول نقطة التوازن ، لذلك يجب توفر اشارة خاصة تبين موقع عدم الاتزان off-balance . يحتوي الميزان التقليدي على مؤشر وتدريج ، فكلما ازداد طول المؤشر ازداد مقدار الانحناء D لكمية معطاة (فرق الكتلة ، Δm) غير متوازنة . والحساسية هي ثابت التوازن ، K ، في المعادلة 6-1 .

$$D = k\Delta m \quad (1\text{-}6)$$

ولها وحدات هي اقسام التدريج لكل ملغرام. يمكن زيادة الحساسية بتحريك ثقل قابل للتنظيم لرفع مركز الثقل.

يستعمل في ميزان ذي كفة واحدة «مؤشر ضوئي» بدلاً من المؤشر الميكانيكي. بهذه الطريقة يمكن زيادة طول المؤشر المؤثر ليعطي حساسية عالية. تتصل صحيفة زجاجية (عليها شبكة من الخطوط) مخططة بتدريج عمودي باحد طرفي-الذراع (6 في الشكل 1 — 2)، ويمر ضوء المصباح من خلالها الى الشاشة، تكبر الصورة الناتجة وتعكس على زجاج— ثلجي السطح موضوع في مقدمة الميزان.

عندما يكون الميزان في حالة عدم التوازن، يصبح في حالة حركة. يكون الميزان التحليلي كثير الحساسية بحيث لايمكنه تحمل حالة اللاتوازن الكبيرة، حيث تتحرك الذراع بحرية. يجب ايقاف الميزان (7 في الشكل 1-2) عند اضافة او طرح اوزان او عينة وبعكسه يحدث تلف في الحافات الشبيهة بالسكين. تحتوي الموازين على موقفات الذراع وموقفات الكفة. ان موقف الذراع يرفع الذراع بحيث لاتبقى الحافات الشبيهة بالسكين (2) و (4) على اتصال مع الصحائف المستوية. يمكن استعمال موقفات الكفة لدعم معظم الوزن على الكفات ومنعها من التأرجح، مع تمكين المشغل من معرفة اي من طرفي الذراع أثقل. عند أزالة الموقفات، يتذبذب الذراع حول نقطة الارتكاز، وذلك بسبب الاحتكاك الواطئ المقترن بالحافات الشبيهة بالسكين، ويحتاج ذلك الى وقت طويل قبل ان يصل الذراع الى استقرار كامل. اما فيما يخص موازين ذوات الكفتين، فأن الانحراف على الجهة اليسرى في تقسيمات التدريج يعادل بالانحراف في الجهة اليمنى للحصول على قيمة لموقع الاستقرار. لتقليل الوقت اللازم للوصول الى نقطة الاستقرار يجب اضافة موهن الذبذبات damping ولاسيما في موازين ذات الكفة الواحدة الحاوية على موهنات الذبذبة الهوائية المتكونة من مكبس متصل بالذراع يتحرك ضمن اسطوانة مركزية مثبتة على علبة الميزان، (9,8 في الشكل 1-2). عند تحريك الذراع يتعرض الهواء المحصور الى تمددات وتقلصات ضئيلة مما يؤدي بالذراع الى الوصول الى نقطة الاستقرار بسرعة. وغالباً ما تستعمل موهنات الذبذبة المغناطيسية في الموازين التقليدية ذات الكفتين.

يكمن احد اكبر الاختلافات العملية بين موازين ذات الكفة الواحدة وذات الكفتين في طريقة استعمال الاوزان. في الميزان التقليدي ذي الكفتين، تستعمل مجموعة من الاوزان منفصلة عن الميزان لاضافة كتلة على الكفة اليمنى مساوية لكتلة العينة على الكفة اليسرى. تحمل الاوزان يدوياً بملقط صغير وتحفظ في صندوق مصمم خصيصاً عند عدم

استعمالها . وبالمقابل ، فالاوزان تكون مثبتة داخل الميزان ذي الكفة الواحدة (الشكل 1-2) ولاتترك علبة الميزان ابدا . ترفع هذه الاوزان بصورة ميكانيكية بوساطة اقراص dials على الجهة الخارجية من علبة الميزان (10 في الشكل 1-2) تقريباً لحين تساوي الكتلة المرفوعة مع كتلة العينة (على سبيل المثال ، ضمن 100 ملغم) . يقرأ الفرق المتبقي بصورة مباشرة بوساطة التدريج الضوئي optical scale . وفضلا عن الفوائد الموصوفة اعلاه والمتعلقة بتساوي طول – الذراع وعدد الحافات الشبيهة بالسكين ، تتصف طريقة الوزن هذه (التعويض) بفائدة حقيقية جداً وهي ان الاوزان لاتحمل يدوياً . وللسبب نفسه اصبح الطلبة والمحللون جميعهم لايهتمون بنقل الاوزان من الصندوق الى الميزان واعادتها مرة اخرى الى الصندوق دون خدشها او اسقاطها او تلوثها بالاتربة .

يجب ملاحظة فائدة اخرى للوزن بالتعويض ، حيث ان حساسية (k في المعادلة 6-1) الميزان هي دالة للوزن . يحدد وزن العينة عادة باوزان لحين حدوث الانحراف D على التدريج . ثم يحدد الفرق المتبقي في الكتلة من المعادلة 6-1 . ففي الطريقة التقليدية للوزن ، يجب تحديد قيمة k لكل قيمة لـ m ، ولكن بما ان الحمل ثابت دائماً للوزن بالتعويض ، فان قيمة k تبقى ثابتة لاوزان العينة كلها .

عمل الميزان ذي الكلفة الواحدة : Single-pan balance operation

بالرغم من الفوائد التي تم مناقشتها اعلاه لميزان ذي كفة واحدة ، هناك قليل من الشك حول تحول المزيد والمزيد من المختبرات الى هذا النوع . وعلى الرغم من كونها اغلى من الموازين التقليدية ذات الكفتين ، فان عملها الاسرع يعني غالبا شراء عدد اقل منها . ففي الصف التحليلي الذي يحتاج فيه كل طالب الى ميزان ذي كفتين ، يمكن ان يشارك اثنان او حتى ثلاثة طلاب في ميزان ذي كفة واحدة .

تتغير التوجيهات الالية بعض الشيء مع موديلات خاصة ، لذلك يجب استشارة المدرس قبل استعمال الميزان .

يصفر الميزان في البداية وذلك بالتحرير الكلي للموقف (المفتاح 7 في الشكل 1-2) وبادارة منظم التصفير لحين الحصول على قراءة على التدريج المضيء مقدارها صفر . بعد تصفير الميزان يعاد الى وضع التوقف بالمفتاح 7 ، حيث يمكن وضع العينة الان على الكفة .

تأكد بعد ذلك من اقفال باب الميزان ، بحيث لاتؤثر تيارات الهواء على قياس الوزن . ويعد من عدم المغالات التأكيد على وجوب وزن المواد الكيمياوية والعينات في حاويات ، وان لاتوضع مباشرة على كفة الميزان. حول مفتاح الايقاف الى موضع التحرير الجزئي فهذا سيسمح للمشغل ان يرى اي طرف من الذراع اثقل بدون اتلاف الحافات الشبيهة بالسكين. ابدأ بادارة مفتاح الاثقال (10) والذي غالباً مايترافق مع وزن العينة (كمثال ، 10 غم لحاوية زجاجية) حتى يتغير التدريج المضيء (او يظهر «الوزن المزاح»). وهذه العملية تزيح اوزان، قياسي m في الشكل 1 – 2، لحين ازالة اوزان اكثر من وزن العينة بكثير. على سبيل المثال ، قد تكون ازالة 20 غم قليلة جداً ، الا ان 30 غم تكون كثيرة جداً. ارجع المفتاح الى الموقع (20 غم في هذا المثال) ، ثم كرر طريقة العمل هذه باستعمال مفاتيح الاوزان الأصغر. بعد ان يتم تحديد وزن الشيء الى الوزن الصحيح الذي يمكن ان يزاح ، مثل 24.6 غم (الجسم هو > 24.6 غم ولكن < 24.6 غم) ، يدار مفتاح الايقاف الى موقع التحرير الكامل. اقرأ التدريج المضيء بعد ان يصل الميزان الى مرحلة التوازن حيث يحتاج الى بضع ثوان فقط وذلك لانه مزود بموهن الذبذبة الهوائي (8 و 9 في الشكل 1- 2). وتستعمل عادة الورنية vernier لقراءة التدريج $\pm$ 0.1 ملغم . ان وزن الشيء هو مجموع الاوزان المسجلة بوساطة مفاتيح الاوزان التي قد أزيحت زائداً قراءة التدريج ارجع الميزان الى وضع الايقاف التام.

قوانين لاستعمال الميزان التحليلي : Rules for using analytical balance

تلخص القوانين الاتية طرق العمل المصممة للحصول على قياسات وزنية حقيقية باستعمال ميزان ذي كفة واحدة ، وتمنع تلف الميزان في الوقت نفسه. تطبق القوانين مع مراعاة اعتبارات اضافية مثل الحذر عند استعمال الاوزان.

1 – تأكد من ان الميزان في وضع الايقاف التام قبل وضع الحمل على الذراع (اضافة او ازاحة العينة او الاوزان). على المشغل عند الانتهاء ترك الميزان في وضع الايقاف التام.

2 – اغلق باب الميزان اثناء وزن شيء ما لمنع تيارات الهواء من تشويش القراءة. عند الانتهاء على المشغل غلق باب الميزان لمنع دخول الغبار والاوساخ الى الميزان.

3 – يمكن وضع الزجاج والسيراميك والمعادن (غير الفعالة) او اشياء بلاستيكية وحاويات فقط بتماس مباشر مع كفة الميزان لمنع التآكل.

4 – امسك الاشياء الجافة باستعمال ملقط (او كفوف– وليس باليد العارية– لمنع التصاق الشحوم والرطوبة).

5 – يجب ان تكون الاشياء جميعها بدرجة حرارة الغرفة وذلك لوزنها بصورة دقيقة. ان الشيء الدافيء سيولد تيارات حمل داخل علبة الميزان مما يؤدي الى ظهوره بوزن اخف من وزنه الحقيقي. كذلك يكون الهواء الدافيء داخل احاوية اقل كثافة من الهواء المزاح، وهذا يؤدي ايضا الى اخطاء سالبة محددة. ويمكن ان يزيد الخطأ عن 20 ملغم لحاوية وزنها 50 غم!

6 – ان الاشياء التي تمتلك شحنة مستقرة static charge يمكن ان تعطي قراءات وزنية خاطئة. والانتظار لبضع دقائق يمكن ان يكون كافياً لتبديد الشحنة، او يمكن مسح الشيء بقطعة من جلد الشمواة chamois الرطبة قليلاً.

7 – تحتاج المواد المتطايرة الى محاذير خاصة، داخل امبولات ampoules زجاجية مغلقة. وحتى عند الوزن بحاويات تقليدية، يجب ان تكون الحاوية مغطاة بشكل محكم لمنع فقدان المادة وتآكل الميزان.

8 – يجب وضع العينات على مركز الكفة، اذا كان ممكنا، وذلك لمنع اتلاف الحافة الشبيهة بالسكين.

9 – لمنع حدوث اخطاء في القراءة، يجب فحص قراءات الوزن قبل تصفيرها، حيث ان قلب الارقام سيؤدي الى خطأ في التحليل كبقية الاخطاء في طريقة العمل.

10 – استعمل الميزان نفسه لعمليات الوزن جميعها التي تتضمنها عملية التحليل (عادة يختار الطلبة ميزان لفصل كامل). تجرى عملية قياس الكتلة بوساطة الفرق، لذلك لايدخل خطأ الميزان المطلق في تحديد الخطأ عند استعمال الميزان نفسه.

11 – يجب المحافظة على الميزان وعلبته نظيفاً بصورة دقيقة. حيث ان الفرشاة المصنوعة من شعر الجمل مفيدة لازالة الغبار والمواد المتناثرة.

لاتجري عملية تنظيم الميزان تحت اية ظروف كانت بدون موافقة مسبقة من المدرس. ويجب الابلاغ عن اي ميزان غير مستو (مؤشر الفقاعة) او الذي لايمكن تصفيره في الحال.

موازين اخرى : Other balances

لاتجري عمليات تحديد الكتلة جميعها في مختبر التحليلية بلستعمال الميزان التحليلي. ولاتحتاج محاليل الكاشف التي ستعاير لاحقاً الى الدقة التي يوفرها الميزان التحليلي ، لذلك يمكـن وزنها بصورة اسرع على ميزان من نوع آخر . ولايجري الوزن ايضاً عند الحاجة الى ‎> 150‎ غم من الكاشف ، والتي لايمكن ان توزن على الميزان التحليلي الشائع (الذي سعته عادة 160 غم ، في حين تزن الحاوية اللازمة لـ 150 غم عدة غرامات) .

توفرت حديثاً موازين التحميل من الاعلى بصورة كبيرة في المختبرات لاجراء مثل هذا النوع من العمليات . وقد حلت بسرعة محل ميزان ثلاثي الذراع ، الذي يتكون من ثلاثة تدريجات عشرية من الوزن . وتتحرك هذه الاوزان نحو الخلف ونحو الامام على تدريج معاير للوصول الى التوازن. ان ميزان ثلاثي– الذراع بسيط ومقاوم وقليل الكلفة ، الا انه لايمتلك حساسية عالية ($\pm$ 0.10 الى 1.0 غم اعتماداً على الموديل) . وفي المقابل ، فان ميزان التحميل من الاعلى ذا السعة المشابهة للميزان التحليلي له ضبط $\pm$ 0.001 غم ، ومتوفر ايضاً بسعات ‎> 1‎ كغم بضبط $\pm$ 0.01 غم. كذلك فانها ليست اكثر دقة فقط من موازين ثلاثية– الذراع بل توفر قراءات رقمية مباشرة ، بذلك تكون اسرع بكثير واقل عرضة الى خطأ القراءة وفي الحقيقة يمكن ربطها الى آلة طابعة او حاسب الكتروني وبذلك لايحتاج المشغل الى اي تسجيل لقراءة الوزن. مع ذلك فانها اغلى بكثير من موازين ثلاثية– الذراع (او الميزان ذي الكفتين) .

التصحيح نتيجة الطفو : Buoyancy Correction

على الرغم من انه يتوضح مباشرة ان وزن الاشياء يقل عند وزنها تحت الماء ، فقد لايكون واضحاً حدوث التأثير نفسه في الهواء . وبعبارة اخرى ، يقل وزن الاشياء عند وزنها في وسط مائع عما هو عليه عند وزنها في فراغ . الفرق هو الطفو، الذي يمثل وزن المائع المزاح من قبل الشيء ، ويعتمد الوزن على حجم الشيء الموزون . اذا كان للشيء الموزون كثافة الاوزان المستعملة للموازنة نفسها ، فعنى ذلك ان لها الطفو نفسه ، ولايدخل ذلك اي خطأ . ان الاوزان التقليدية مصنوعة من الصفر brass (الكثافة = 8.4 غم / سم^3) او من الفولاذ المقاوم للصدأ (الكثافة = 708 : هذه هي الاوزان المستعملة في موازين ذات

الكفة الواحدة) ، لذلك فقد يكون لها كثافات اكبر بكثير من كثافة العينة . ان معظم العينات الصلبة لها كثافات عالية الى درجة بحيث لاتحتاج الى تصحيح نتيجة للطفو. من ناحية اخرى ، فعند وزن اشياء ذات كثافة بحدود 1 غم / مللتر او اقل ، يلاحظ الخطأ نتيجة للطفو، ويجب اجراء تصحيح . ان التصحيح يساوي + 0.11 % عند وزن كمية من الماء ، ويجب عدم اهماله عند استعمال الماء في مقايسة الزجاجيات الحجمية .

طريقة العمل 1 – 1 : الدقة في الكتلة

Precision in determination of mass

اساسيات principles : يوزن شيء معدني خامل مرات عدة بوساطة عدد من الطلاب على ميزان ذي كفة واحدة لتحديد الدقة المتضمنة في تحديد الكتلة .

توجيهات directions : يعطى كل طالب قطعة معدنية metal tag مرقمة داخل ظرف لحمايتها . يتم اخراج القطعة المعدنية من داخل الظرف باستعمال ملقط صغير ثم توزن على ميزان تحليلي. يسجل الوزن في دفتر الملاحظات، وتوضع القطعة داخل الظرف وتعاد الى مقر العمل وتعطى الى طالب آخر. يزن الطالب الثاني القطعة على ميزان مختلف ويعطيها الى طالب ثالث .

بعد ان يتم اربعة الى ستة طلاب وزن القطعة ، تعاد الى الطالب الاصلي وتكرر العملية . تكرر العملية بما يسمح به الوقت (ملاحظة ١) بحيث يكون كل طالب قد قاس كتلة القطعة لمرات عدة . تسجل قيم المعدل mean والانحراف القياسي standard deviation لكل طالب في الصف وتقارن. يتم حساب الانحراف القياسي لمجموعة عمليات تعيين كل قطعة .

يطلب من بعض الطلبة لكي يعملون على تمثيل تصرفات «عمال قذرين» . حيث يتم تناول القطعة باليد واسقاطها على منضدة المختبر عند نقلها من طالب الى آخر. قارن الانحراف القياسي لهذا الاسلوب مع الضبط الذي تم الحصول عليه اعلاه .

ملاحظات : Notes

١ – يمكن اجراء هذه التجربة بصورة ملائمة خلال اليوم الاول للمختبر بينما يتم تجفيف العينات المجهولة .

1 – 3 قياس الحجم : Measurement of volume

يقترن التعريف الاساسي لوحدة الحجم ايضاً بوحدة الكتلة القياسية . وهذا يعني بان يعرف الحجم الذي يشغله 1 كغم من الماء عند 3.98°م (درجة الكثافة العظمى) وضغط 1 جو باللتر، ويتبع ذلك ان الحجم الذي يشغله 1 غم من الماء سيكون 1 مللتر. يعتمد الحجم للاغراض العلمية جميعها على الطول وهذا يعني ان السنتيمتر المكعب (سم^3) يساوي المللتر. مع ذلك يدخل خطأً صغير عند استعمال الرحدات حيث ان الوحدتين غير متساويتين ، وان 1 مللتر= 1.000028 سم^3. تعطى قياسات الحجوم في المختبر التحليلي باللتر او المللتر.

على عكس الكتلة ، يتغير حجم مادة ما مع درجة الحرارة . ولايزيد حجم محلول ما فقط مع ازدياد درجة الحرارة ، بل يزداد حجم الحاوية ايضاً . عند درجة حرارة الغرفة ، يتمدد المحلول المائي بمعدل 0.025 % / م° ، وبمعنى اخر، فان تغير 4 م° في درجة حرارة الغرفة سيغير الحجم 0.1٪ . وبما ان الكتلة ثابتة ، فهذا يعني ان الكثافه والتركيز سينقصان بالمعدل نفسه. معظم المختبرات الان مكيفة بحيث يحافظ على درجة حرارة الغرفة عند 20 °م (68°ف) تقريبا على مدار السنة. ومن ناحية ثانية يمكن ان يصبح تأثير درجة الحرارة هذا ذي تاثير هام في المختبر غير المكيف الذي يمكن ان ترتفع فيه درجة الحرارة في وقت الصيف اعلى من 35°م ، وينتج من ذلك خطأً مقداره 0.4٪ في التركيز عند تركه بدون تصحيح .

تنسب قياسات الحجوم جميعاً الى درجة حرارة قياسية والتي غالباً ماتؤخذ على انها 20 م° لكونها درجة ملائمة .

تكون تغيرات الحجوم التي تحدث في الاواني الزجاجية اصغر بكثير من تلك التي تحدث في المحاليل المائية . ان معدل التمدد للزجاج الرقيق soft glass هو 0.003 % /م° تقريباً و 0.001% /م° فقط للبيركس pyrex . يمكن اهمال هذا التاثير عدا الحالات

التي تحدث فيها تغيرات كبيرة في درجة الحرارة . وهناك تحذير واحد يجب قوله فيما يخص تمدد الحاويات الزجاجية : عند تسخين قطعة زجاجية قياسية ، مثل دورق حجمي (على سبيل المثال ، عند 100°م للتجفيف) ، فيمكن ان لاترجع الى حجمها الاصلي عند تبريدها الى 20°م لذلك لاينصح بتسخين الاواني الزجاجية القياسية ابدا الى درجات حرارية عالية (يفضل احتضانها عند 20°م او خزنها عند 37°م هو مدى حّراري معقول للاواني الزجاجية القياسية) .

ويجب التذكر ايضا بان السوائل العضوية بصورة عامة تتمدد اسرع بكثير من الماء ولذلك يكون لتنظيم درجة الحرارة اهمية اكبر عندما يهتم التحليل بتلك السوائل .

اواني زجاجية لقياسات الحجم : Glass ware for volume measurements

تجري قياسات الحجوم جميعها في مختبر التحليلية بصورة اساسية في حاويات زجاجية . ان الزجاج خامل تجاه الكيمياويات جميعها تقريباً ومعامل تمدده الحراري صغير وتكون مشاهدة ارتفاعات السائل سهلة في حاوية شفافة . تتوفر انواع عدة من الاواني الزجاجية لاحتواء ونقل حجوم معلومة من المحلول كما هو مبين في الشكل 1 -3 . صممت بعض منها (بيكر ، ماصة قطارة dropping pipet (قطارة طبية) ، اسطوانة مدرجة في الشكل 1 -3) لقياس ونقل حجوم تقريبية وهي مفيدة في طرائق العمل التي لاتكون فيها الاخطاء التي هي بمقدار اجزاء عدة من النسب المئوية مهمة ، وهي سريعة وملائمة .

يستعمل المحللون لقياس الحجم الدقيق والمضبوط دوارق حجمية volumetric flasks وماصات pipets وسحاحات burets . سنوصف هذه الزجاجيات بصورة مفصلة مع التعليق عليها في البداية بشكل عام .

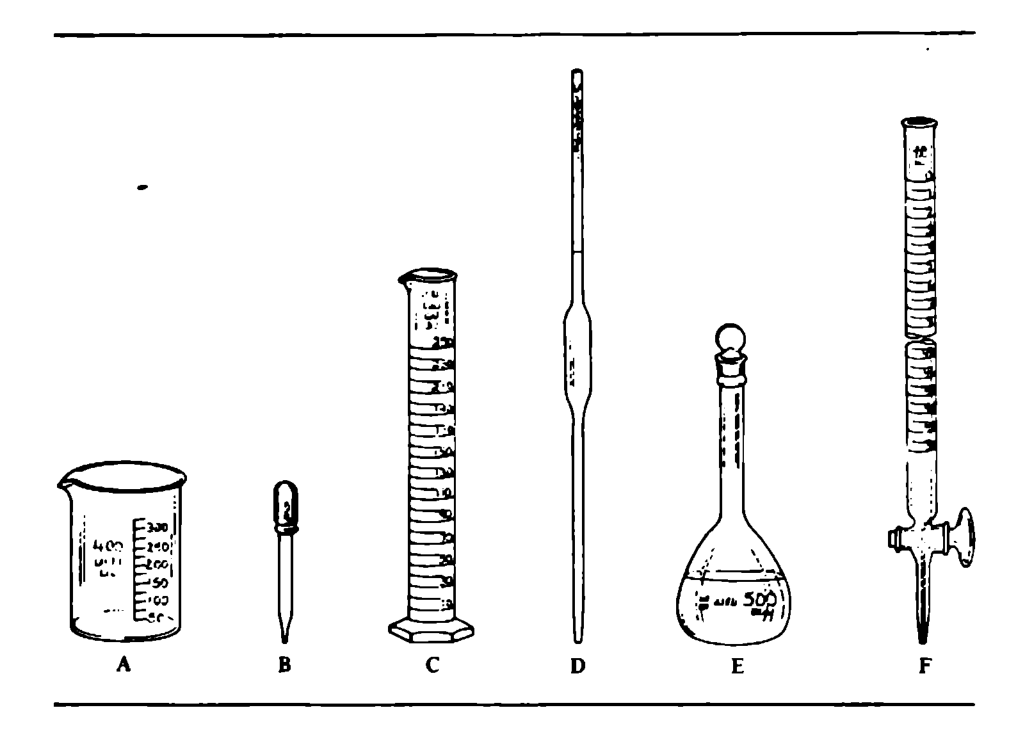
تكون علامات الحجم المقايس صحيحة فقط للاواني الزجاجية النظيفة بشكل جيد . يمكن ملاحظة الاوساخ او الشحوم بسرعة وذلك لان سطح الزجاج النظيف فقط يمكنه ان يحافظ على طبقة رقيقة منتظمة من الماء . ان الانكسارات في هذه الطبقة الرقيقة ، على سبيل المثال تكون قطيرات على انسطح ، تدل على وساخة الانية الزجاجية . يفضل تنظيف الاواني الزجاجية القياسية بمحلول مسحوق الغسيل الدافيء . فاذا لم يتم التنظيف بمحلول مسحوق الغسيل ، يمكن استعمال محلول تنظيف دافيء cleaning solution .

يحضر محلول التنظيف بمزج 10 الى 15 غم من ثنائي كرومات الصوديوم او البوتاسيوم مع 15 ملليتر من الماء في دورق حجمه 500 مللتر (مقاوم للحرارة) ثم اضف ببطئ حامض الكبريتيك المركز مع تحريك الدورق. تتحول في البداية المحتويات الى كتلة حمراء شبه صلبة ثم تذوب مع اضافة مزيد من H_2SO_4 وبعد التبريد ، يمكن نقل محلول التنظيف الى قنينة للحفظ . يمكن اعادة استعمال محلول التنظيف الى ان يصبح ذا لون اخضر نتيجة لاختزال Cr (IV) الى Cr (III). ان محلول التنظيف اكال جداً ويجب تنظيف اية كمية متناثرة منه في الحال وبعد ان يتم تنظيف الانية الزجاجية يجب غسلها بشكل جيد بالماء المقطر.

تقايس الاواني الزجاجية المستعملة لقياسات الحجم الدقيقة اما باحتواء to contain (TC) او بتفريغ to deliver (TD) الحجم المعين.

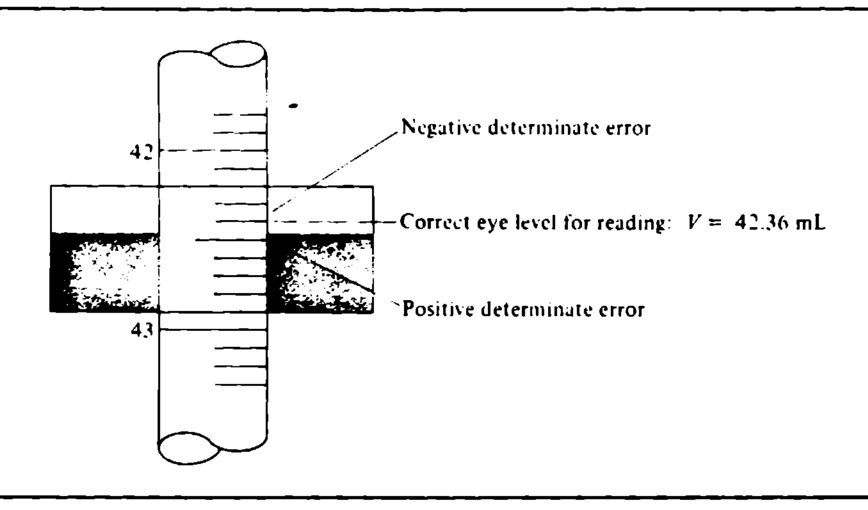
تعد المقايسة بالتفريغ مهمة للاواني الزجاجية مثل الماصات والسحاحات التي تستعمل لنقل السائل وهكذا فليس من المهم فيما اذا كانت الماصة المبينة في 1 – 3 (D) تحتوي على 10 مللتر، حيث ان الاهمية هي في تفريغ 10 مللتر بالضبط من المحلول الى الاناء المستقبل. ومن جهة اخرى يقايس الدورق الحجمي بالاحتواء وهذا يعني ، اذا اذيب 0.05 مول من كاشف في الماء ثم خفف الى علامة 500 مللتر فسيكون المحلول 0.1 فورمالي بالضبط . يمكن دمج الدوارق الحجمية مع الماصات لانجاز العملية الاتية : عند ملء ماصة حجمها 50 مللتر بمحلول 0.1 فورمالي الموصوف اعلاه فان 50 مللتر بالضبط من المحلول التي تمثل 0.005 مول من الكاشف ، يمكن ان تنقل الى اناء اخر. مع ذلك يجب ملاحظة انه يتم سحب اكثر من 50 مللتر من الكاشف الى داخل الماصة (الكمية المتبقية داخل الماصة بعد التفريغ) وهذا يعني بانه لايمكن اعادة هذه العملية عشر مرات لتفريغ جميع الـ 500 مللتر من محلول الكاشف.

تظهر كيفية قراءة الشخص لمستوى سطح السائل في دورق حجمي ، او ماصة او سحاحة على انها مهمة مرهقة ، ومع ذلك فان الدقة في قراءة الحجم ستعتمد على مساحة المقطع العرضي للانبوبة. لهذا السبب يكون الانبوب ضيقا عند خط المقايسة للدوارق الحجمية والماصات (انظر الشكل 1 – 3)عندما يكون السائل في انبوب ضيق ، ينحرف السطح على شكل هلالي meniscus حيث يقراء عادة قعر الشكل الهلالي. ويساعد على اجراء القراءة وضع قطعة بيضاء تحتوي على منطقة غامقة خلف الشكل الهلالي كما هو مبين



الشكل 1 – 3 : اواني زجاجية لقياس ونقل حجوم معلومة من المحاليل A بيكر، B ماصة تنقيط (قطارة طبية) ، C اسطوانة مدرجة D ماصة حجمية ، E دورق حجمي ، و F سحاحة

في الشكل 1 – 4 . اما العامل الاخر في قراءة الحجوم هو التغير الظاهري في موقع القراءة para – llax لذلك يجب ضبط ارتفاع العين مع السائل للحصول على قراءات صحيحة . فاذا كان مستوى عينك فوق السائل ، تكون قراءة الحجم اصغر ، واذا كان مستوى عينك اسفل السائل ، تكون قراءة الحجم اكبر (الشكل 1 – 4) وهذا العامل مهم جدا في حالة السحاحات بصورة خاصة . يمكن ان تحدث اخطاء نتيجة للتغير الظاهري في موقع القراءة في قراءات اجهزة اخرى في المختبر. ان اجهزة القياس التي يكون فيها المؤشر فوق التدريج هي احد الامثلة ، ولمنع هذا النوع من الاخطاء ، غالبا مايزود التدريج بمرآة على شكل شريط ضيق. وعندما ينطبق المؤشر وصورته ، لايحدث خطاء نتيجة للتغير الظاهري في موقع القراءة.



الشكل 1 – 4 : طريقة قراءة السحاحة لمنع الخطاء نتيجة التغير الظاهري لموقع القراءة عند وضع المقطع الداكن تحت الشكل الهلالي بقليل ، يظهر الشكل بصورة داكنة وسيلاحظ ارتفاعه بسهولة . يجب ان يضبط ارتفاع العين مع الشكل الهلالي لمنع الخطاء الناتج من التغير الظاهري لموقع القراءة . اذا شوهد من الاعلى ستظهر القراءة في الاسفل ، بينما اذا شوهد من الاسفل ، ستظهر القراءة في الاعلى .

الدوارق الحجمية Volumetric flasks :

تتوفر الدوارق الحجمية بسعات من 5 الى 5000 مللتر. وتقايس عادة باحتواء حجم نوعي specific volume عند 20°م عندما تملاء الى الخط المحفور على العنق (الشكل 1 – 3) . واحيانا ، تقايس ايضا بالتفريغ ، وفي هذه الحالة يشير الخط العلوي (يمثل حجم اكبر مع الاخذ بنظر الاعتبار الحجم المتبقي في الدورق بعد التفريغ) الى التفريغ .

تستعمل الدوارق الحجمية في التحضيرات المحددة للمحاليل القياسية . يضاف وزن معلوم من الكاشف الى الدورق ، وبعد الاذابة ، يضاف المذيب لغاية الوصول الى الخط المحفور. تستعمل الدوارق الحجمية ايضا للعينات حيث يمكن اخذ جزء معلوم لكل محاولة . على سبيل المثال ، اذا اذيب 500 ملغم من انموذج في دورق حجمي سعة 250 مللتر وخفف الى الحجم ، فان 10 مللتر منه ستحتوي بالضبط على 20 ملغم $\left(500 \times \frac{10}{250}\right)$ من العينة .

وكما هو الحال في اية اداة زجاجية حجمية دقيقة ، يجب تنظيف الدورق الحجمي بصورة جيدة وشطفه قبل الاستعمال. ولاينصح بالتجفيف الا نادرا ، ولكن يجب شطف الدورق بالمذيب النقي قبل تحضير المحلول. واذا كان التجفيف ضروريا ، فيفضل استعمال طريقة التيار الهوائي بالتفريغ من الهواء (لاينصح باستعمال الهواء المضغوط لانه قد يحتوي على قطيرات من الدهن) على عكس التجفيف في الفرن.

يمكن تحويل الكاشف الصلب الى الدورق الحجمي باستعمال قمع المساحيق وبعد ان يتم اضافة الكاشف يجب شطف القمع بالمذيب وهو موضوع داخل الدورق حيث يتم غسل اية جزيئات متبقية من الكاشف الى داخل الدورق.

بعد ان يتم اضافة الكاشف ، يجب ملاء الدورق الى النصف تقريبا ، ومن ثم يحرك حركة دورانية لاذابة الكاشف وتكوين محلول متجانس. يضاف المذيب الى قرب العلامة ويعطى وقت للسماح للمذيب الموجود على العنق للنزول وتنجز الاضافة الاخيرة باستعمال قطاره طبية. يغطى الدورق بصورة جيدة ثم يقلب بصورة متعاقبة للتأكد من حصول التجانس. وبعد ذلك يمكن تحويل المحلول الى قنينة خزن حسب الرغبة.

تكون مقايسة الدورق الحجمي ضرورية فقط للعمل ذي اقصى دقة حيث ان دوراق صنف A بسعات ≤ 50 مللتر لها تفاوت $\leqq 0{\cdot}1\%$ مسموح عن القيمة المسماة. ومع ذلك فان الدوارق الحجمية ذات الكلفة الاقل والدوارق القديمة التي قد اسيء استعمالها يمكن مقايستها بسهولة باستعمال ميزان التحميل من الاعلى top — loading balance .

يتم وزن الدورق النظيف الجاف ، ثم يملاء بالماء لحد العلامة عند درجة حرارة معلومة (تفضل 20°م) ومن ثم يعاد وزنه. يمثل الفرق في الوزن ، W_{H_2O} وزن الماء في الدورق الموجود عند هذه الدرجة الحرارية ويحسب الحجم باستعمال الجدول ١ – ١ بكون ان عملية الوزن تتم في الهواء مقابل اوزان من الحديد غير قابل للصداء. وقد تم الاخذ بالحسبان التصحيح نتيجة للطفو وتغير حجم الحاوية الزجاجية. الجدول ١ – ١ يعطي الحجم ، V_{occ} ، الذي يشغله ١ غم من H_2O (عدد المللترات لكل غرام) حيث ان :

$$V_{flask}\ (\text{مللتر}) = V_{acc}\ (\text{مللتر}) \times W_{H_2O}\ (\text{غم})$$

الجدول 1 – 1 : الحجوم التي يشغلها 1.000 غم من الماء الموزون في الهواء مقابل اوزان من الستيل- غير قابل للصدأ*

تصحح الى 20°م	عند درجة الحرارة T	درجة حرارة القياس T (°م)
الحجم (مللتر/غم)		
1.0016	1.0013	10
1.0016	1.0014	11
1.0017	1.0015	12
1.0018	1.0016	13
1.0019	1.0018	14
1.0020	1.0019	15
1.0022	1.0021	16
1.0023	1.0022	17
1.0025	1.0024	18
1.0026	1.0026	19
1.0028	1.0028	20
1.0030	1.0030	21
1.0032	1.0033	22
1.0034	1.0035	23
1.0036	1.0037	24
1.0037	1.0040	25
1.0041	1.0043	26
1.0043	1.0045	27
1.0046	1.0048	28
1.0048	1.0051	29
1.0052	1.0054	30

* استعملت التصحيحات نتيجة الطفو (لاوزان الاستيل) والتغير في حجم الاناء.

على سبيل المثال ، اذا احتوى دورق حجمي سعة 500 مللتر 499.1 غم عند 25°م ، فان حجمه المقايس عند 25°م هو 499.1 × 1.0040 = 501.1 مللتر. حجم الدورق الحجمي عند 20°م سيكون 499.1 × 1.0037 = 500.9 مللتر.

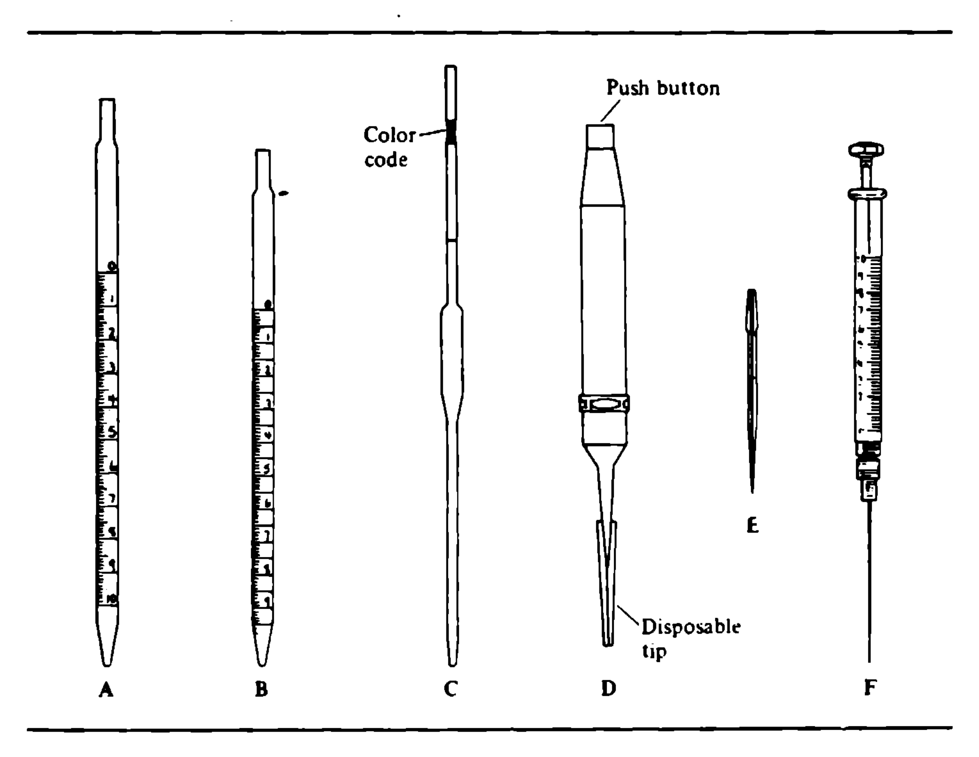
الماصات pipets

تستعمل الماصات لنقل حجم معلوم من محلول بصورة كمية من حاوية الى اخرى. هناك عدة انواع من الماصة وبدرجات مختلفة من الدقة ولاستعمالات مختلفة. ان قسما منها مبين في الشكل 1 – 5 وخواصها معطاة في الجدول 1 – 2.

يجب استعمال الماصة الحجمية volumetric pipet (التي تعرف بماصة النقل transfer pipet) للاعمال التحليلية ذات الدقة العالية. وتقايس بتفريغ حجم ثابت وهي متوفرة بحجوم من 0.5 الى 200 مللتر. ماصات الصنف A بحجم ⩽ 5 مللتر لها تفاوت ≥ 0.2% مسموح به. يجب مقايسة الماصات اذا اريد الحصول على دقة اعلى. ان ماصات مور Mohr او الماصات المستخدمة للمصول serological pipets مناسبة لتفريغ حجوم مختلفة بدقة مقبولة 0.5 الى 1.0% (عند تفريغ اقصى حجم) ولكن ليس بدقة عالية. وتعرف بماصات القياس measuring pipets وهي متوفرة بحجوم من 0.1 الى 25 مللتر كحجم اقصى.

تكون الماصات الذاتية automatic pipets (ماصات التوزيع dispensing pipets) مفيدة عندما يكون من المطلوب سرعة اعادة تفريغ الحجم المعطى بدقة مقبولة وهي متوفرة بحجوم من 0.1 الى 2000 مللتر ولكن المجال المعتاد هو من 1 الى 100 مللتر وبتفاوت < 0.5% مسموح به. ان الماصة من نوع المحقنة syring – type ، الشكل 1 – 5 D ، هي ماصة موزعة وهي مفيدة للحجوم الصغيرة جدا (0.001 الى 1 مللتر). حيث يسحب السائل الى داخل نهاية بلاستيكية قابلة للابدال ، لذلك تصبح عملية التنظيف غير ضرورية. يسحب حجم مقاس الى داخل النهاية بوساطة مكبس يعمل بنابض ، ومن ثم ينقل بعكس الفعل بوساطة زر قابل للضغط. يكون الضبط عال بما فيه الكفاية (2.0% عند 0.001 مللتر الى 3.0% عند ١ مللتر) بالمقارنة مع الحجوم الصغيرة المتعامل بها.

على عكس ماصات القياس ، الحاوية على علامات للحجوم من الصفر الى اكبر حجم مسمى وتحتوي ماصات النقل على علامة مقايسة محفورة واحدة فقط. تملاء



الشكل 1 — 5 : ماصات : (A) مور ، (B) المصول ، (C) حجمية (النقل) ، (D) الذاتية (المحقنة) ، (E) لمبدا ، (F) محقنة .

الماصة الى هذه العلامة باستعمال تفريغ ضئيل بوساطة منتفخ مص مطاطي rubber suction bulb او بالربط الى منفاخ مرذذ aspirator pump (لايجوز ان تملأ الماصات بالسحب بالفم لان الكيمياويات الخطرة يمكن ان تصل الفم) . توضع نهاية الماصة في الاناء المستلم وتترك لتتفرغ . تتبقى قطرة من السائل في اسفل الماصة ، وفي معظم الماصات لايجوز نفخ هذه القطرة الى الخارج لان الماصة قد تم مقايستها مع بقاء القطرة حيث يتبقى حجم تكراري اذا جعلت نهاية الماصة بتماس مع جدار الاناء لبضع ثوان (يوصي بـ 10 ثوان) قبل الازالة . التفصيلات معطاة في طريقة العمل 1 — 2 ومبينة في الشكل 1 — 6 .

توجد ماصة اخرى مفيدة لتفريغ حجوم صغيرة هي ماصة لمبدا lambda pipet . وكما هو مبين في الجدول 1 — 2 ، يمكن ان تقايس بالتفريغ TD او بالاحتواء TC ويجب النفخ للخارج لازالة القطرة الاخيرة ، بينما ، اذا تمت مقايستها بالاحتواء TC فان السائل المتبقي يجب ان يغسل الى الخارج بالمذيب .

الجدول 1 – 2 : الماصات وخواصها

الاسم	نوع المقايسة	السعات المتوفرة (ملتر)	التفاوت المسموح به النموذجي *	طريقة الاستعمال
الحجمية	TD	200 – 0.5	0.4 – 0.2	تفريغ حجم ثابت وتصريف حر
مور	TD	25 – 0.1	1.0 – 0.1	تفريغ حجم مختلف مع التصريف الى خط المقايسة الاسفل
المصول	TD	25 – 0.1	1.0 – 0.3	تفريغ ثابت او متغير مع نفخ اخر قطره للخارج
المصول	TD	10 – 0.1	2.0 – 1.0	تفريغ حجم متغير مع التصريف الى خط المقايسة الأسفل
أستولد – فولين	TD	10 – 0.25	1.0 – 0.2	تفريغ ثابت مع نفخ اخر قطرة للخارج +
لبدا	TC	2 – 0.001	0.5 – 0.2	احتواء حجم ثابت ثم تغسل بمذيب مناسب
لبدا	TD	2 – 0.001	0.5 – 0.2	تفريغ حجم ثابت مع نفخ اخر قطره للخارج
المحقنة (الذاتية)	TD	1 – 0.001	0.6 – 0.3	تفريغ حجم ثابت مع تفريغ النهاية بالمحقنة
ماصة محقنة	TD	1 – 0.001	2.0 – 1.0	تفريغ حجم متغير مع مكبس يدفع الى خط المقايسة الاسفل

* يكون التفاوت المسموح به اعلى بعض الشيء للسعات الاصغر واقل للسعات الاكبر الجدولة

+ يكون للماصات المصنعة حديثا حلقة مصبوغة قرب نهايتها العليا تشير الى وجوب نفخ اخر قطرة للخارج

يدعى الجزء المعلوم من العينة المنقول الى حاوية الاستلام بالقطفة aliquot. ان الماصات هي الادوات الاكثر فائدة للقطف. لقد تمت الاشارة سابقا الى ان دمج الدورق الحجمي المستعمل لتحضير محلول العينة والماصة المستعملة لنقل جزء معلوم منه هو من الاشياء الثمينة في مختبر التحليلية. وللعمل ذي اقصى دقة، يقايس الدورق الحجمي بدلالة الماصة. في هذه الطريقة، يتطابق الخطاء المطلق لكليها. على سبيل المثال، يمكن ملاء دورق سعة 250 ملتر بماصة سعة 25 ملتر لعشرات مرات. ومع ذلك اذا حددت نقطة الامتلاء بالماصة بعلامة على الدورق، يمكن تحضير محاليل الى علامة المقايسة الجديدة هذه. ويمكن ان لايكون الحجم مساو لـ 250 ملتر بالضبط (على سبيل

المثال ، اذا كانت الحجوم المفرغة للماصة هي 24.97 مللتر بالضبط ، فان العلاقة على الدورق ستصبح عند 249.7 مللتر) الا انه من المعلوم ان القطفة المسحوبة من الدورق بهذه الماصة سيكون بالضبط $\frac{1}{10}$ من مجموع محتوى العينة في الدورق.

طريقة العمل 1 – 2 : الضبط في تعيين الحجم ومقايسة الماصة : Precision in determination of volume calbiration of a pipet

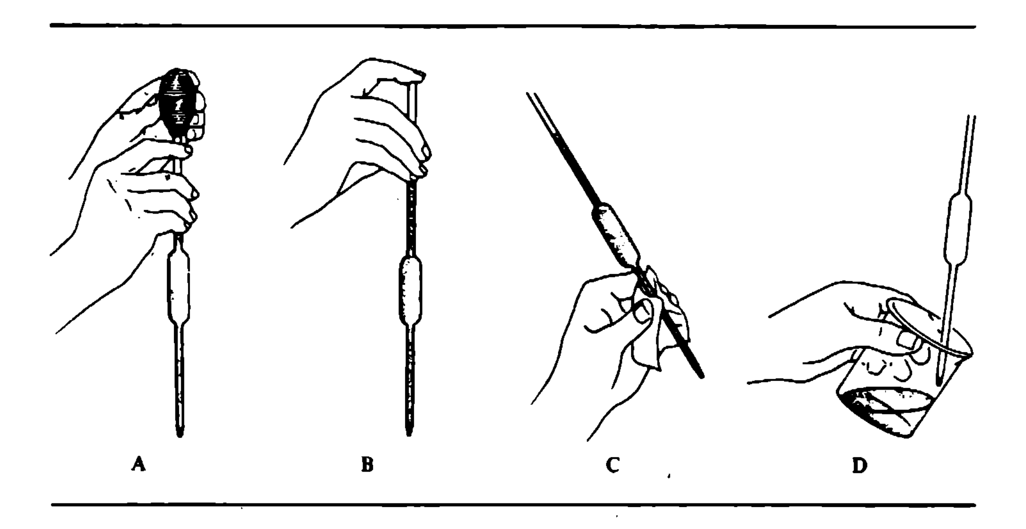
اساسيات : ينقل حجم معلوم (5 الى 25 مللتر هو حجم مناسب) الى اناء مستقبل موزون بوساطة ماصة حجمية. يعين وزن الماء ومن ثم يحسب حجم الماصة من الجدول ١ – ١ . تعاد طريقة العمل مرات عدة لتعيين ضبط (الانحراف القياسي standard deviation) العملية. قارن هذه القيمة مع الضبط الذي يتم الحصول عليه في قياس الكتلة (طريقة العمل ١ – ١). ستؤخذ احسن قيمة وسطية (المعدل mean او المتوسط median كما هو مناقش في الجزء 2 – 1 من هذا الكتاب) بعد ذلك كقيمة مقايسة للماصة. وللمقارنة ، اذا سمح الوقت تجرى عملية تعيين الضبط في قياس الحجم نفسه بوساطة ماصة القياس والاسطوانة المدرجة (ملاحظة ١).

توجيهات Directions : يجب تنظيف الماصة بمنظف دافيء او، اذا كان ذلك غير مناسب ، بمحلول التنظيف الدافيء. وللتنظيف ، اسحب الكاشف المنظف لملاء ثلث الماصة (لاتستعمل فلك بخاصة عند استعمال محلول التنظيف). امسك الماصة بصورة افقية تقريبا ، ومن ثم دور لكي تبتل السطوح جميعها ، ثم افرغ الماصة ، واشطفها بالماء المقطر بصورة جيدة. اذا كانت الماصة لاتتفرغ بصورة صحيحة ، حيث لاتزال طبقة رقيقة متروكة فيجب اعادة التنظيف. زن حاوية مغطاة فارغة بدقة لغاية ± ١ ملغم ، يجب ان تكون كبيرة لتسع تفريغات عدة (قطفات) من الماصة.

اسحب كمية قليلة من الماء الى داخل الماصة بوساطة منتفخ المص كما هو مبين في الشكل 1 – 6 ، ثم اشطف الجزء الداخلي للماصة. كرر العملية لثلاث مرات على الاقل (ملاحظة 2). وبعد ان يتم شطف الماصة املاءها الى مابعد علامة المقايسة ، ارفع المنتفخ ، وبسرعة غطي النهاية العليا للماصة بالسبابة لمنع الماء من النزول تحت العلامة

[الشكل 1 – 6 (B)] . تحتاج هذه الخطوة الى تمرين . ميل الماصة قليلا ، ثم امسح الجزء الخارجي [الشكل 1 – 6 (C)] . اجعل نهاية الماصة بتماس مع جدار الحاوية الزجاجية ، ثم اترك سطح السائل للنزول بالتدريج الى علامة المقايسة (ملاحظة 3) . تأكد من ان قعر الشكل الهلالي هو فوق علامة المقايسة . ضع نهاية الماصة في داخل الاناء المستقبل الموزون ، ثم اترك الماء ليتفرغ (ملاحظة 4) . وبعد انقطاع الجريان ، اجعل نهاية الماصة بتماس مع السطح الداخلي للاناء المستقبل لمدة 10 ثوان (الشكل 1 – 6 (D)) ، ثم دور الماصة لازالة القطيرات التي قد تكون ملتصقة بنهاية الماصة . لاتنفخ لاخراج القطرة الاخيرة المتبقية في نهاية الماصة .

زن الاناء المستقبل ، ثم عين كمية الماء المنقولة بالفرق . يمكن اضافة القطفة الثانية الى الاناء المستقبل الموزون بدون تفريغ وتجفيف ، ويجب نقل قطفات عدة ، وثم الوزن لتعيين الضبط في قياس الحجم . يمكن ايجاد حجم الماء المفرغ من الجدول 1 – 1 .



الشكل 1 – 6 : استعمال الماصة : A الملء ، B الاحتفاظ بالسائل للنقل ، C ازالة اي سائل من على الخارج ، D النقل الى اناء الاستلام

ملاحظات

1 – اذا تمت مقايسة الاسطوانة المدرجة بالاحتواء (TC) ؛ فيجب ان تكون الاناء الموزون ، بينما ، اذا تم مقايستها بالتفريغ (TD)فيجب سكب الماء داخل اناء الاستقبال الموزون.

2– طريقة العمل هذه ضرورية عند استعمال الماصة لمحلول جديد حيث لايحدث تخفيف او تلوث للمحلول المراد نقله.

3 – تحتاج السيطرة على مستوى سطح السائل الى ممارسة وتكون افضل اذا بللت السبابة قليلا : فاذا كانت جافة جدا فيكون من الصعوبة السيطرة على الجريان ، واذا كانت مبللة جدا فمن الصعوبة احداث فتحة بدون نزول مستوى السطح بسرعة كبيرة.

4– عند نقل الماصة الى اناء الاستقبال ، فان طريقة العمل الجيدة هي في تفادي مسك منتفخ الماصة ، والذي قد يحدث تسخين المحلول.

السحاحات Burets

النوع الثالث من الادوات الزجاجية المضبوطة التي تستعمل بشكل واسع في مختبر التحليلية هي السحاحة. وكما هو مبين في الشكل 1–3، فهي طويلة ، وهي انبوبة مقايسة طويلة مع نوع من الصمام عند احدى النهايات حيث لايسمح بتنظيم جريان الحجم. تجري عملية التسحيح باضافة المحلول القياسي للكاشف من السحاحة الى العينة. للسحاحة نهاية مستدقة بحيث تسمح باضافة حجوم صغيرة من السائل (بصورة انموذجية 0.01 مللتر) الى الانموذج قرب نقطة النهاية. تتشابه السحاحة مع ماصة القياس وذلك لانه يمكن اضافة اي حجم لغاية السعة القصوى ولكن يسمح استعمال السحاحة سيطرة افضل على الحجم بوساطة الصمام وبذلك توفر ضبط اكبر، بصورة انموذجية 0.1 الى 0.2%

على الرغم من ان المحبس الزجاجي المبين في الشكل 1–3 هو الصمام الاوسع استعمالا ، تتوفر انواع اخرى من الصمامات. ان اقلها كلفة هو المكون من كرة زجاجية داخل انبوبة مطاطية. وبتغير شكل الأنبوبة عند الكرة الزجاجية يمكن للشخص

المحلل ان يسمح بجريان المحلول. يجب تزييت المحبس ذي السطح الزجاجي ground glass– ليكون سدادا محكما للسائل ويمنع تجمد المحبس . تهاجم محاليل الـ NaOH الزجاج ، واذا تركت في السحاحة لفترة زمنية طويلة، فستؤدي الى تجمد المحبس. يجب شطف السحاحات بصورة جيدة بعد ان تكون قد استعملت للمحاليل القاعدية . ان الصمامات المصنوعة من التفلون Teflon تمنع حدوث هذه المشاكل لانها خاملة ولاتحتاج الى تزييت.

تتوفر سحاحات ذات صمامات ميكانيكية للامتلاء والتصفير التلقائي وهي مفيدة بصورة خاصة للسحاحات التلقائية.

كما في الدوارق الحجمية والماصات ، فالسحاحات يجب ان تنظف جيدا قبل امكانية استعمالها لقياسات الحجم المضبوطة. يفضل اجراء التنظيف بمحلول الغسيل والفرشاة الطويلة المصممة خصيصا للسحاحة. واذا كانت هناك حاجة لمحلول التنظيف ، فيجب ان يسحب بوساطة التفريغ من الهواء الى داخل السحاحة المعلقة بصورة معكوسة مع جعل نهايتها مغطسة في محلول التنظيف. ان هذا سيسمح للمحلول المنظف بالتماس مع السطح الداخلي كله تقريبا وبدون ان يلامس المحبس المزيت. وبعكس ذلك، فان المحلول المنظف قد يزيل المادة المزيتة ويجعلها تكون طلاءا على سطوح زجاجية اخرى. وبعد التنظيف ، يجب شطف السحاحة بصورة جيدة بالماء المقطر.

يجب مسح الشحم القديم من على المحبس وجسم السحاحة بوساطة منشفة ورقية قبل اضافة المزيد من الزيت ويجب تشحيم المحبس بصورة قليلة (ان الشخص المحلل غير الخبير غالبا ما يضيف كمية كبيرة من الشحم بحيث يغلق الثقب)، ويجب الامتناع عن اضافة الشحم قرب الثقب.

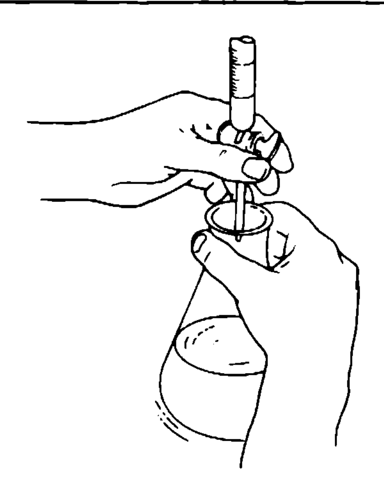
عند تزييت المحبس بصورة صحيحة فانه يظهر بصورة شفافة عندما يلامس الاسطوانة الزجاجية، ويكون منعا محكما لانسياب السائل.

يمكن فحص صلاحية الغلق وذلك بملأ السحاحة بالماء وملاحظة تغير الحجم مع الوقت.

يجب ان لاتكون السحاحة جافة قبل الاستعمال. ولكن عندما تكون مبللة بالماء او بمحلول مختلف عن الكاشف المستعمل، فيجب شطفها بالكاشف الجديد. وينجز ذلك بالطريقة نفسها كما في شطف الماصة بالمحلول: يضاف حوالي 10 مللتر من الكاشف الى السحاحة مع كون المحبس مغلقا ومن ثم تدور السحاحة ، بينما يحافظ عليها بصورة افقية تقريبا. لكي يبلل السطح الزجاجي الداخلي بصورة تامة ومن ثم يترك الكاشف ينزل من خلال النهاية ، وتعاد العملية مرتين اخرتين. يمكن الان ملأ السحاحة الى فوق علامة الصفر. يجب ازالة اية فقاعات هوائية من داخل النهاية، وينجز ذلك بفتح المحبس بورة كاملة لفترة وجيزة للسماح للكاشف بالاندفاع بقوة والجريان خلال النهاية. يمكن الان حفظ مستوى السطح الى او اسفل علامة الصفر. يجب اخذ القراءة الابتدائية بعد ترك حوالي دقيقة لنزول الكاشف ولاتحتاج ان تكون 0.00 مللتر. ولكن ، تأكد من ادخال القراءة الابتدائية الى دفتر ملاحظاتك. الان اصبحت السحاحة جاهزة لعملية التسحيح.

لاجراء عملية تسحيح ، يجب على الشخص المحلل ادخال نهاية السحاحة بصورة جيدة في داخل اناء التسحيح بصورة عامة دورق مخروطي Erlenmerye Flask . يجب مسك المحبس وتحريكه كما هو مبين في الشكل 1 – 7 لمنع الارتخاء الفجائي للمحبس مما يؤدي الى عدم احكام الغلق. يجب اضافة الكاشف(المسحح) بمقادير كبيرة (عدة ملليلترات) عند بداية التسحيح ، طبعا ، باعتبار ان الشخص المحلل يعلم تقريبا حجم نقطة النهاية. وغالبا ما يكون هذا صحيح في العمل المكرر وفي الفصول التحليلية ، وقد تحتوي التوجيهات على معلومات كهذه مثل المدى متوقع. وفي حالة عدم توفر معلومات او يكون المدى المحتمل كبير ، يمكن فحص انموذج تقريبي صغير بسرعة للحصول على قيمة تقريبية تمكن هذه الطريقة الشخص المحلل ايضا ملاحظة نقطة النهاية غير المعتادة . وحتى عند اجراء المحاولة الاولى بصورة حذرة، يجب ان نفهم انه هنالك احتمالية عالية بانها الاقل دقة بسبب هذه الافتراضات.

عند الاقتراب من نقطة النهاية ، يجب تقليل مقادير الحجوم المضافة حتى الوصول الى نقطة النهاية اي اضافة المسحح قطرة فقطرة بعد كل اضافة ، يجب تحريك اناء التسحيح بشكل دائري لمشاهدة فيما اذا تم الوصول الى نقطة النهاية. قبل نقطة النهاية يجب شطف اطراف اناء التسحيح بالمذيب (عادة الماء) بوساطة قنينة غسل. وكبديل لذلك، يمكن شطف الاطراف بان يميل اناء التسحيح ويدور بحذر. عند الوصول الى نقطة النهاية انتظر



الشكل 1 – 7: المعالجة الصحيحة باليد لمحبس السحاحة

20 – 30 ثانية لاكتمال نزول القطرة من السحاحة قبل القراءة النهائية، غالبا ما يجب ان تكون اشارة نقطة النهاية ثابتة لهذه الفترة الزمنية على كل حال.

يجب ان تقرأ السحاحات (السحاحات الانموذجية ، بسعة 50 مللتر) 0.01 مللتر حتى من خلال التدريجات 0.1 مللتر، وعدم الدقة في القراءة هو اكبر من ± 0.01 مللتر. وحتى المبتدأ يجب ان يكون قادرا على قراءة حجم السحاحة لغاية ± 0.03 مللتر، وبالتدريب يجب ان تقلص عدم الدقة الى ± 0.02 مللتر. ويعد هذا افضل من حساب حجوم السحاحة بـ 0.1 مللتر. ان قطرة من المسحح من سحاحة انموذجية هي تقريبا 0.03 مللتر. وان اشارة نقطة النهاية الانموذجية تحتاج الى قطرة واحدة من المسحح. ولكن ، عندما يبرع الشخص المحلل في نوع معين من التسحيح ، غالبا ما تقل اخطاء قراءته وقابلية تعينه لنقطة النهاية الى اقل من قطرة واحدة. وفي هذه الحالة، يرغب الشخص المحلل اضافة كميات اقل من قطرة كاملة واحدة. ينجز الشخص المحلل ذلك بتكوين قطرة على نهاية السحاحة ولكن بدون ان يسمح لها ان تكبر لتسقط.

تنقل هذه القطرة الصغيرة المتعلقة على نهاية السحاحة الى اناء التسحيح بجعل النهاية تلامس جدار الاناء وشطفها الى الاسفل كما سبق وصفه اعلاه.

طريقة العمل 1 – 3 الضبط في تعيين الحجم ، مقايسة السحاحة
Precision in determination of volume; calbiration of a buret.

اساسيات :

ينقل حجم من الماء الى اناء استقبال موزون ، كما في طريقة العمل 1 – 2، ولكن بوساطة سحاحة. يعين وزن الماء ، ومن الجدول 1 – 1 ، يحسب حجم السحاحة . يمكن اجراء عينات عدة باستعمال الحجم نفسه (فرضا ، 40 ملتر) لتقدير الضبط في قياس الحجم بوساطة السحاحة.

يمكن قياس الحجم لفترات فاصلة عند كل 10 ملتر لمقايسة السحاحة. كلمة تحذير: اغلب السحاحات التجارية من النوعية الجيدة هي دقيقة على الاقل بالنسبة للطالب المبتدأ. يجب تأكيد اية تصحيحات مهما كانت كبيرة باعادة القياسات.

توجيهات :

املأ السحاحة بالماء المقطر ثم ازل اية فقاعة هوائية من النهاية كما هو مناقش سابقا. اجعل مستوى سطح السائل عند علامة الصفر، وانتظر لاتمام نزول السائل، ثم ابدأ القراءة الابتدائية. تأكد من ان غلق المحبس امن وذلك بالانتظار 5 دقائق، ومن ثم اقرأ السحاحة ثانية.

زن اناء استقبال لغاية ± 0.001 غم (يكون ميزان وضع التحميل من الاعلى ملائم عند توفره)، ويفضل دورق مخروطي، الذي يمكن ان يغلق باحكام لمنع التبخر. اضف ببطء حجما مثل 40 ملتر الى اناء الاستقبال وانتظر دقيقة واحدة لنزول السائل، ثم اقرأ السحاحة. تاكد من ازالة اية قطيرات متبقية على نهاية السحاحة وذلك بجعل نهاية السحاحة بتماس مع جهة اناء الاستقبال ، ثم غط اناء الاستقبال.

اعد وزن اناء الاستقبال ، ومن كتلة الماء وجدت بالفرق والجدول 1 – 1، احسب الحجم الحقيقي المفرغ بوساطة السحاحة. اعد ملء السحاحة وكرر لثلاث او اربع مرات، باستعمال الحجم نفسه (ملاحظة 1)، ثم احسب الانحراف القياسي.

وكبديل لذلك، استعمل حجوم لـ 40,30,20,10 و 50 مللتر بدلا من عدة قياسات للحجم نفسه. احسب تصحيح السحاحة لكل حجم بطرح الحجم الظاهري (القراءة) من الحجم الحقيقي (من قياس الكتلة). على سبيل المثال ، اذا كانت قراءة السحاحة النهائية ناقصا قراءتها الابتدائية هي 30.70 مللتر وحجم الماء هو 30.11 مللتر، يصبح تصحيح السحاحة 30.11 − 30.07 = +0.04 مللتر. فيجب اضافة 0.04 مللتر لحجوم التسحيح جميعها بالقرب من 30 مللتر. ويسمح الرسم البياني لتصحيح السحاحة مقابل حجم السحاحة بتعيين التصحيح عند اي حجم.

ملاحظات

١. لاتوجد حاجة لاستعمال حجم السحاحة الدقيق نفسه لهذه التجربة . يمكن تعيين تصحيح السحاحة عند هذا الحجم المسمى كما هو مناقش في توجيهات المقايسة وحساب الانحراف القياسي في تصحيح السحاحة وعلى سبيل المثال،

المحاولة	حجم السحاحة (مللتر)	حجم الماء (مللتر)	تصحيح السحاحة (مللتر)
1	39.94	39.99	+0.05
2	40.12	40.14	+0.02
3	40.02	40.10	+0.08
		المعدل : التصحيح عند 40 مللتر =	+0.05
		s =	0.03

1–4 النقل الكمي وتناول الرواسب

Quantitative transfer; Handling preciptates

لقد تم الاشارة في الفقرة 15–1 الى انه يمكن تصنيف التقنيات التحليلية الى
(1) قياس الكمية الكلية للمادة الموجودة والمراد تحليلها
(2) قياس تركيز المادة الموجودة والمراد تحليلها.
يعتمد معنى وطريقة العمل للنقل الكمي على نوعية تقنية التحليل المستخدمة

نقل المحلول Transfer of Solution

عند وجوب نقل الكمية الكلية من المادة المراد تحليلها كما في التقنية الحجمية او الوزنية فمن الضروري غسل الاناء الابتدائي بـ H_2O او بمحلول غسيل ثم اضافة ناتج الغسيل الى اناء الاستلام. وهكذا فاذا كانت العينة في بيكر فيجب نقله الى دورق مخروطي للتسحيح، يسكب محلول العينة بحذر الى داخل الدورق. ثم تغسل الجدران الداخلية للبيكر بمحلول غسيل (غالبا من قنينة الغسيل المحتوية على الماء المقطر)، ثم يضاف ناتج الغسيل الى الدورق. وينصح الغسل ثلاث مرات على الاقل للتأكد من عدم بقاء اي شيء من العينة في البيكر.

وفي بعض الحالات ، يراد فقط نقل جزء من العينة الكلية اي قطفه، ولكن يبقى تعيين الكمية الكلية من المادة المراد تحليلها في القطفة هو المطلوب. ان الظاهرة الحرجة في هذا النقل هو وجوب نقل جزء مضبوط من العينة وعادة يحول محلول العينة الى حجم معلوم في دورق حجمي وتسحب المادة المراد تحليلها بوساطة ماصة. وعلى سبيل المثال، تمثل قطفة مقدارها 25 مللتر من دورق حجمي سعة 250 مللتر بصورة مضبوطة $\frac{1}{10}$ من العينة الكلية. ان معظم الماصات قد تم مقياسها بالتفريغ (TD) ، ولهذا لاتوجد حاجة للغسل. وفي الحقيقة ، يجب عدم الاهتمام حتى بالقطرة المتبقية في نهاية الماصة كما هو موصوف في الفقرة الخاصة بقياسات الحجم. ومن ناحية اخرى يجب غسل الماصة المقايسة بالاحتواء (TC) بمحلول الغسيل كما هي في حالة البيكر الموصوفة اعلاه.

اذا كانت الطريقة تتضمن تقنية التركيز ، كما هو الحال في التقديرات الطيفية فلا يجوز ان يحدث تغير في التركيز بين الحاوية الابتدائية والاناء المستقبل.
ولنأخذ على سبيل المثال حالة محلول المادة المراد تحليلها الذي تم تحضيره لحجم معلوم في دورق حجمي قبل قياس الامتصاصية. يجب سكب المحلول الى خلية (cuvette) نظيفة وجافة ، واذا كانت مبللة ، فيجب شطف الخلية مرات عدة بمحلول المادة المراد تحليلها. بهذه الطريقة، سوف لايحدث تغير في التركيز عند ملء الخلية بمحلول المادة المراد تحليلها. وعلى عكس تقنية الكمية الكلية ، لاتوجد حاجة لنقل محلول المادة المراد تحليلها كله الى الخلية اوحتى اضافة حجم معلوم الى الخلية.

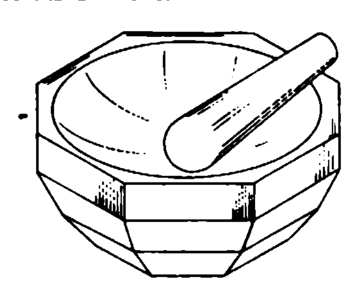
نقل المواد الصلبة : Transfer of solids

ان العديد من المواد المراد تحليلها هي مواد صلبة . وغالبا ما تجفف وتوزن وتذاب في مذيب مناسب ومن ثم تحلل . الى ان تذوب العينة فان النقل الكمي يتضمن العينة الصلبة. وعندما تكون العينة على شكل قطعة غليظة مفردة ، مثل عينة من سبيكة اوحبة فيتامين ، يمكن ان يكون النقل الكمي بسيط نسبيا . ولمنع الفقدان او التلوث، يجب مسك العينة بملقط اوعلى الشخص المحلل ان يرتدي قفازات اوتغطية اصابعه. واذا وجب طحن المادة الصلبة الى مسحوق قبل الاذابة يجب استعمال هاون mortar ومدقة الهاون pestle (الشكل 1 - 8). مع ذلك ، فان نقل العينة المسحوقة الان سيتضمن غسل الهاون ومدقة الهاون لازالة الاثار الاخيرة من العينة الموجودة. يضاف ماء الغسيل الى الاناء المستقبل كما هو الحال في نقل المحاليل. واذا كان بالامكان اجراء الطحن قبل عملية الوزن، فلا توجد حاجة لغسل الهاون ومدقة الهاون ولكن يمكن تعيين نسبة التكوين فقط وليس الكمية الكلية الموجودة للمادة المراد تحليلها.

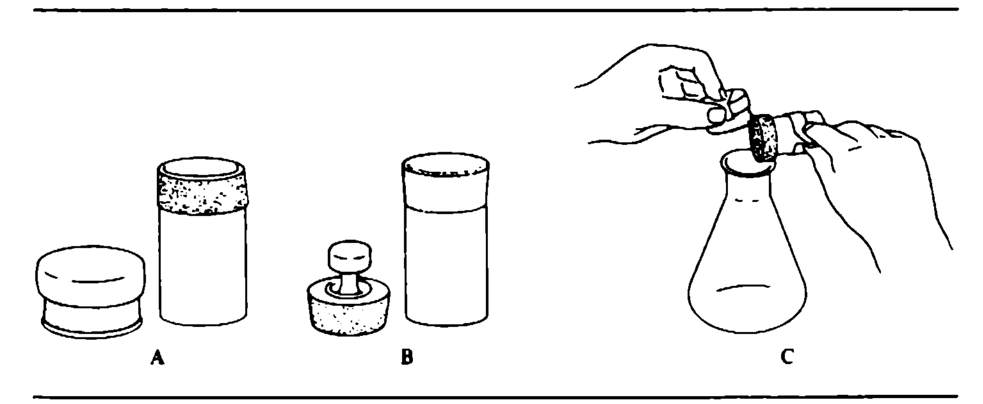
غالبا ما تكون العينة على هيئة مسحوق عند وزنه، وتستعمل عادة قناني الوزن Weighing bottles ، المبينة في الشكل 1 - 9، لتناول العينات الصلبة. وان قمتها المحكمة الغلق بزجاج - قاعدة تمنع تلوث او فقدان العينة. وللنوع الموجود في الشكل 1 - 9(A) سطح قاعدة من الجهة الخارجية للقنينة، والتي قلما يحدث فيها فقدان للعينة من خلال الجسيمات الجانبية المنقولة الى الغطاء.

يجب تجفيف العينة في قنينة الوزن، وبعد تبريدها الى درجة حرارة الغرفة ، يعين وزن القنينة زائدا محتواها من العينة. يجب عدم تناول قنينة الوزن بالاصابع العارية ولكن بملاقط او بشريط من الورق (كما هو مبين في الشكل 1 - 9(C)) او بقفازات او غطاء الاصابع. تحول بخفة كمية مناسبة من العينة لاجراء محاولة واحدة بالغطاء (الشكل 1 - 9(C)) الى اناء الاستقبال، ثم يعاد وزن قنينة الوزن، ويتم ايجاد وزن العينة المزالة بالفرق.

اذا كانت العينة متميعة جدا very hygroscopic فيمكن ان تلتقط ماءا عند فتح قنينة الوزن في كل مرة. في هذه الحالة توضع كمية وافية من العينة لمحاولة واحدة فقط في كل قنينة وزن. بعد ان يتم وزنها تنقل العينة كليا الى اناء الاستقبال، ويعاد وزن قنينة الوزن الفارغة بسرعة. ثم يتم ايجاد وزن العينة مرة اخرى بالفرق.



الشكل 1 – 8: : الهاون ومدقة الهاون



الشكل 1 – 9: قناني الوزن المستعملة للتجفيف ونقل العينات (A) ذات سطح من زجاج– قاعدة الى خارج القنينة، (B) ذات سطح من زجاج – قاعدة الى داخل القنينة، (C) نقل العينة من قنينة الوزن الى دورق.

تناول الرواسب Handling precipitates

يمثل النقل الكمي للرواسب مشاكل وفضلا عن تلك التي تحدث مع المحاليل والمواد الصلبة. بصورة عامة، يكون محلول العينة موجودا في بيكر ثم يضاف اليه العامل المرسب. بعد ان يتم الترسيب، وبعد عملية المضم digestion لزيادة حجم الجسيم، يجب نقل الراسب كميا الى المرشح، وتحدث عملية فصل الراسب عن المحلول العائم في المرشح. في هذه الفقرة، سنتأمل كيفية اجراء النقل الكمي هذا، وتكون الفقرة اللاحقة عن السيطرة

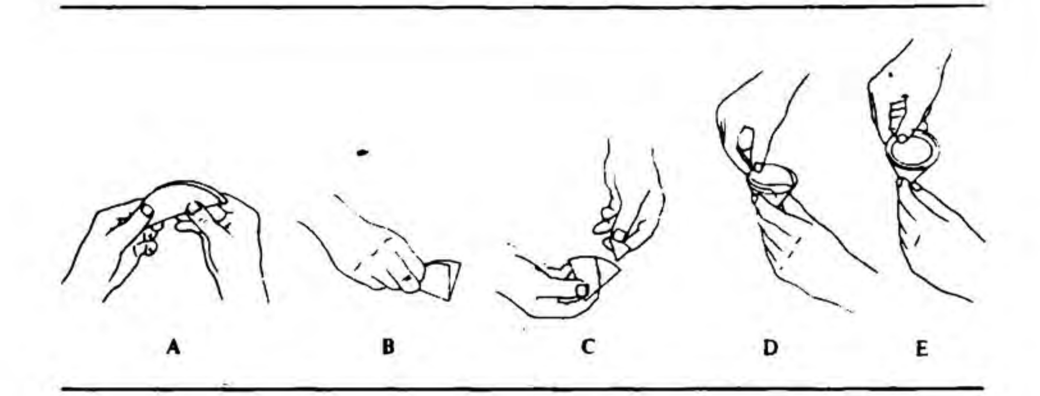
ى ،رطوبه ، وسنتأمل كيفية تحويل الراسب المبلل في المرشح الى هيئة وزنية مناسبة. يجب ان نفهم بانه، اذا اريد استعمال عملية الترسيب كخطوة فصل فقط وليس كخطوة كمية (تحليل وزني)، فانه لاتوجد حاجة لتحويل الراسب الى هيئة وزنية مناسبة.

في البداية ، علينا ان نتأمل اي نوع من المرشحات التي يمكن استعمالها في عملية الترشيح وذلك قبل وصف كيفية نقل الراسب الموجود في البيكر كميا الى المرشح. في مختبر التحليلية، تستعمل ورقة الترشيح وبودقات الترشيح لعملية الترشيح.

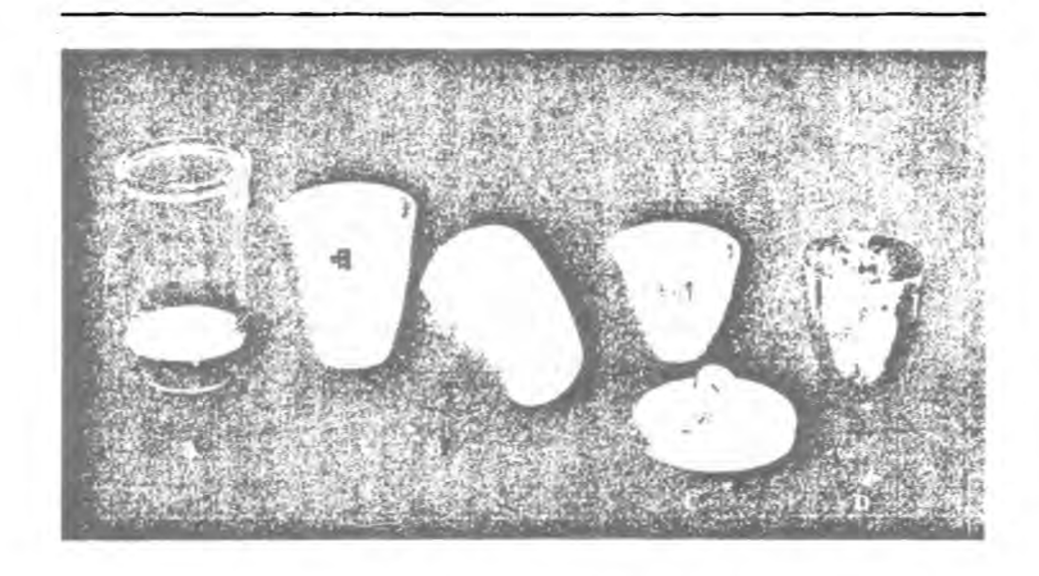
ان ورقة الترشيح غير مكلفة وواسعة الاستعمال ومع ذلك فانها تمثل بعض المشاكل، خصوصا اذا اريد تحويل الراسب الى هيئة وزنية مناسبة فان الورقة متميعة جدا بحيث لايمكن جعلها تعطي وزنا ثابتا الا بالحرق وتستعمل لعملية الترشيح اوراق الترشيح عديمة الرمادashless filter paper والتي تم تصنيعها من الالياف المغسولة بالحامض لازالة المواد اللاعضوية ، عند حرق ورقة ترشيح عديمة الرماد فانها تترك كمية مهملة من الرماد (< 0.1 ملغم للدوائر الانموذجية 9 – 1 و 11سم) وتتوفر اوراق الترشيح بمختلف درجات المسامية .

لاجراء عملية ترشيح، توضع ورقة الترشيح في قمع (58° او 60°) كما هو مبين في الشكل 1 – 10. في الخطوة المبينة في الشكل 1 – 10(A)، تطوى دائرة ورقة – الترشيح الى النصف ، وفي الخطوة (B) تطوى بشكل جز ، الخطوة (C) يمزق جزء احدى الزوايا كما هو مبين في الخطوة (D) تم تفتح الورقة على هيئة مخروط ، حيث يثبت على القمع وتثبيت الطوية. في الخطوة (E) ، يضمن غلق محكم بين قمة مخروط الترشيح والقمع بوساطة الترطيب بال H_2O والضغط بالاصبع كما هو مبين ويجب ان لايكون هناك تسرب للهواء بين الورقة والقمع ، ويحدث هذا بشكل صحيح عندما يثبت ساق القمع على عمود مملوءمن السائل. ويزيد عمود السائل هذا معدل سرعة الترشيح. اصبح المرشح الان جاهزا لاستقبال الراسب.

تجري عملية الترشيح غالبا باستعمال بودقات الترشيح، وذلك بسبب المشاكل الملازمة لورقة الترشيح. تحتوي بودقات الترشيح الزجاجية sintered – glass curcibles (الشكل 1 – 11) على قرص من بلورات الزجاج يعمل عمل الوسط المرشح. ولايمكن



الشكل ١-10 : تقنية تحضير ورق الترشيح للقمع
(B،A) الطوى، (C) قطع الزاوية، (D) تثبيت المخروط على القمع و (E) تكوين الغلق.



الشكل ١-11 : بودقات للترشيح والحرق: (A) بودقة ترشيح مصنوعة من فتات- الزجاج، (B) بودقة ترشيح كووج (قاعدة- وشبكة) (C) بودقة حرق خزفية و (C) بودقة حرق بلاتينية.

تسخينها الى درجة حرارية عالية (~ 200مْ الدرجة القصوى الاعتيادية)، ولكنها ملائمة للاستعمال مع رواسب يمكن تحويلها الى هيئة وزنية مقبولة بالتجفيف البسيط في الفرن وهي مفيدة ايضا للرواسب التي لايراد وزنها. ويتوفر القرص الزجاجي بمسامات مختلفة. يستعمل الزجاج ذو المسامات الكبيرة للترشيح السريع الذي لايسمح للراسب بالمرور من خلاله. وبصورة انموذجية ، تستعمل المسامية المتوسطة او الدقيقة للعمل الكمي. يمكن استعمال بودقات الترشيح المصنوعة من منصهر الكوارتز (غالي الثمن) عند الحاجة لتسخين الراسب الى درجة حرارية عالية.

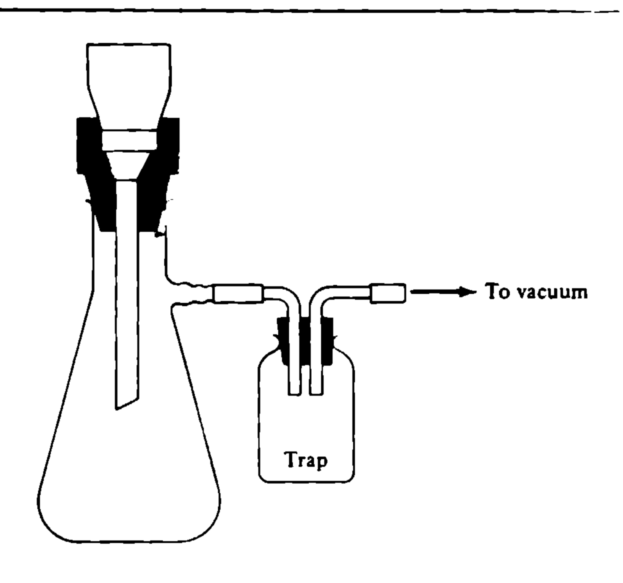
والنوع الاخر من بودقة الترشيح هو بودقة كووج Gooch curcible (الشكل 1 – 11) والتي لها قعر مثقب، ويسند القعر حصيرة المرشح التي هي وسط المرشح الحقيقي وتستعمل عادة حصيرة من الاسبيست (١) او الزجاج. ان الزجاج ليس متميع كالاسبيست ، لذلك يمكن ان نجعله يعطي وزنا ثابتا بسهولة اكثر، ولكنـــه محـــدد بالدرجات الحرارية تحت 500مْ. يجب استعمال زوج من الحصران الزجاجية كمقياس للحذر ضد التلف اثناء الترشيح ويمكن تسخين الاسبيست الى درجات حرارية اعلى ولكن يجب استعمال الياف– طويلة ومغسولة – بالحامض من الياف الاسبيست مصممة خصيصاً للترشيح.

يختلف محتوى الاسبيست المائي مع درجة الحرارة التي يتم تسخينه اليها لذلك يجب ايصال البودقة وحصيرة الاسبيست الى وزن ثابت تحت نفس ظروف التسخين المستعملة للراسب.

تحضر حصيرة الياف الاسبيست بسكب بضع مللترات من عالق الاسبيست على بودقة كووج الموصلة الى مفرغ هوائي كما هو مبين في الشكل 1 – 12. يترك المزيج لمدة دقيقة واحدة تقريبا للسماح للالياف الكبيرة بالاستقرار وتكوين الاساس للالياف الادق ثم يسلط التفريغ بالمص لتكوين الحصيرة. تغسل الحصيرة بصورة جيدة لحين عدم امكان ملاحظة فقدان في الاسبيست ، وقد يحتاج هذا الى عدة مئات من المللترات من ماء الغسيل. تجفف البودقة ومن ثم تحرق لحين الحصول على وزن ثابت عند درجة حرارة حرق الراسب. تصبح البودقة الان جاهزة لاستلام الراسب.

---

(١) تم الابتعاد كثيرا عن استعمال الاسبيست في المختبر لاعتباره مادة مسرطنة و يجب استعمال نوع اخر من المرشحات اذا كان ذلك ممكنا .



الشكل 1 – 12: تنظيم الترشيح تحت التفريغ من الهواء

ان الخزف غير المصقول unglazed porcelin مسامي بما فيه الكفاية لاستعماله كوسط للترشيح. يمكن تسخين البودقات الخزفية غير المصقولة الى درجات حرارية عالية مثل بودقات كووج، ولكنها لاتحتاج الى تحضير الياف ويمكن ايصالها بسهولة الى وزن ثابت بصورة مشابهة للبودقات الزجاجية .

يسحب السائل العائم من خلال بودقة الترشيح بوساطة التفريغ من الهواء، ويسمح هذا بتسريع عملية الترشيح اكثر من الورقة وقد يمكن من استعمال مرشحات بمسامية ادق عند الضرورة.

توضع بودقة الترشيح على دورق الترشيح باستعمال اداة ربط مطاطية rubber adapter كما هو مبين في الشكل (1 – 12) .

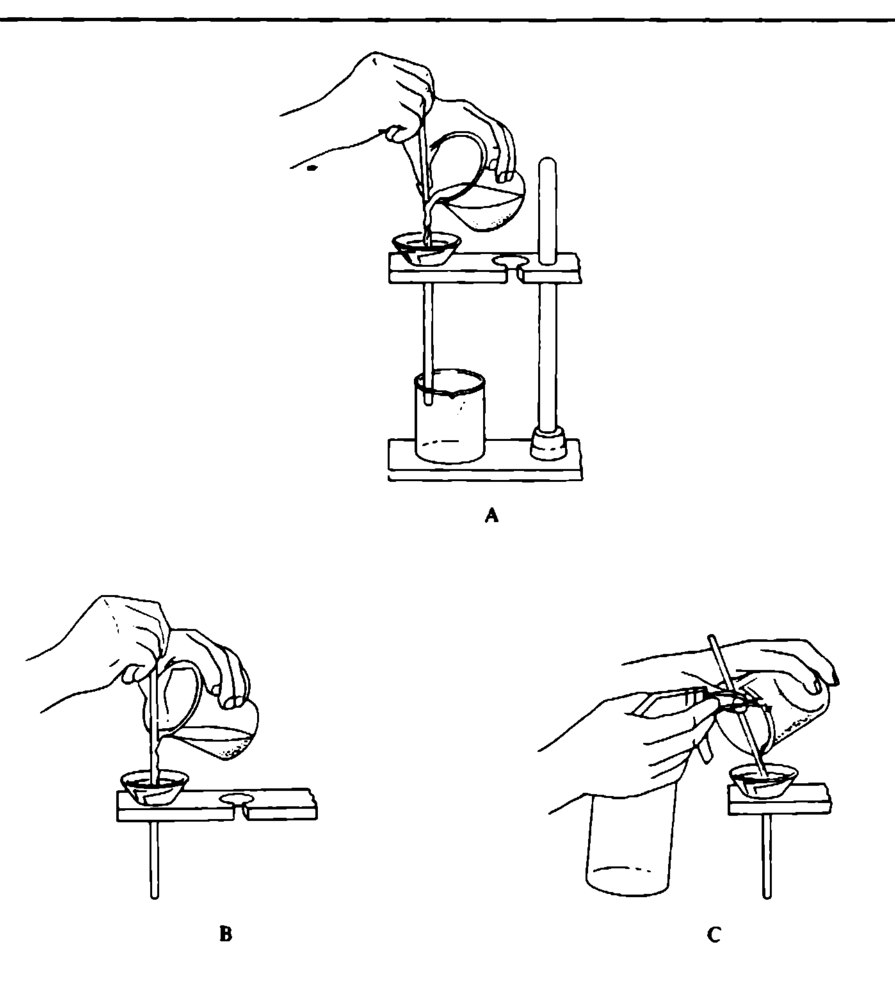
يجب نقل الراسب الموجود في اناء الترسيب – عادة بيكر – الان بصورة كمية الى مرشح وفصله عن المحلول العائم بالترشيح. والخطوة الاولى هي الترويق decantation ، حيث تسكب اكبر كمية من المحلول العائم على المرشح بدون بعثرة الراسب، كما هو مبين

في الشكل 1 - 1(A)] ويسمح هذا لمعظم حجم المحلول من ان يرشح بينما يحتوي المرشح كمية قليلة من الراسب. تحاول جسيمات الراسب سد فتحات وسط المرشح (ورقة، اسبيست ، اوزجاج) وبذلك تبطئ عملية الترشيح، ويستعمل قضيب تحريك stirring rod لنقل المحلول المباشر الى المرشح.

والخطوة التالية في عملية النقل هي غسل الراسب بمحلول غسيل (مناقش في الفقرة 5 - 2 من الكتاب النظري) باضافته الى اناء الترسيب ومزجه مع الراسب. بعد حدوث الاستقرار، يروق حجم صغير من محلول الغسيل ايضا كما هو مبين في الشكل 1 - 13(B). وفي النهاية ، ينقل الراسب نفسه الى المرشح بمساعدة تيار من محلول الغسيل من قنينة الغسل [الشكل 1 - 13(C)]. وحتى في هذه الخطوة ، يستعمل قضيب تحريك لتوجيه جريان مستحلب الراسب. توجد عادة بعض جسيمات الراسب ملتصقة بجدران اناء الترسيب، وتزال هذه بقضيب زجاجي ذي نهاية مطاطية rubber policeman، عبارة عن جزء صغير من انبوبة مطاطية مسدودة احدى طرفيها وموضوعة على نهاية قضيب تحريك. يجب ان يبلل القضيب الزجاجي ذي النهاية المطاطية اولا بمحلول الغسيل، ويجب اضافة اية جسيمة تزال بعد ذلك من الاناء الى المرشح. واذا اريد حرق الراسب، يمكن استعمال قطع من ورق ترشيح عديمة الرماد لمسح جدران اناء الترسيب، حيث يجب اضافة هذه القطع من ورق الترشيح الى المرشح.

إن الرواسب الجلاتينية ، مثل $Fe(OH)_3 . XH_2O$ ، تميل لاسيما الى سد فتحات المرشح وقد تحتاج الى المزيد من المعالجات ، ويمكن اضافة عجينة المرشح عديمة الرماد الى الرواسب قبل الترشيح لمساعدة منع انسداد الفتحات ولابقاء الراسب الجلاتيني رطبا لحين غسله ونقله بصورة تامة اهمية خاصة . وبخلاف ذلك ، فإن الكتلة الصلبة ستتقلص وستظهر مشقوقا . إن محلول الغسيل سوف يدخل مباشرة خلال الشقوق وسوف لاتكون هناك كفاءة في غسل الراسب بعد ذلك .

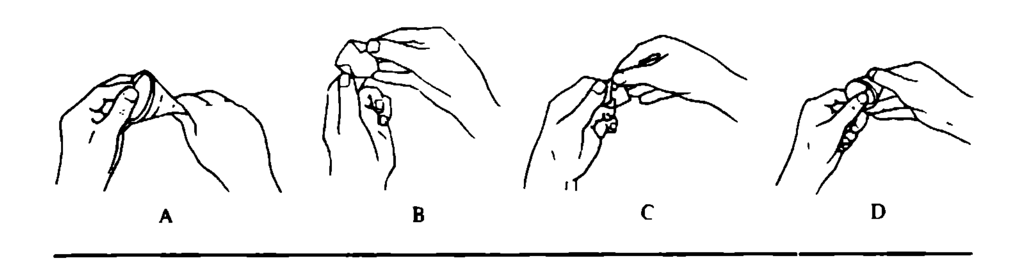
يجب الحذر من ظاهرة اخرى هي التسلق Creeping ، حيث ان جسيمات الراسب ستنتقل على طول السطوح المبللة للمرشح خارجا عن ورقة الترشيح . ولمنع هذا التأثير ، يجب عدم ملئ ورقة الترشيح اكثر من ثلاثة ارباعها



الشكل 1-13 : تقنية نقل الراسب الى المرشح : A السكب ، B الغسل ، C نقل الراسب .

عند استعمال بودقة ترشيح كووج ، يجب تفريغ دورق الترشيح من الهواء قبل نقل السائل العائم الى المرشح ، ويساعد هذا على المحافظة على الحصيرة في قعر البودقة. يستعمل ايضا قضيب التحريك لتوجيه جريان السائل الى داخل المرشح والذي يجب ان يكون على جدار المرشح وان هذاسيمنع الجريان المضطرب الى داخل البودقة الذي يؤدي الى بعثرة الحصيرة حيث توضع في بعض الاحيان صحيفة مثقبة perforated witt plate على الحصيرة لحمايتها من عوامل التحريك.

يجري حرق و/ او تجفيف الراسب في بودقة الترشيح نفسها ومع ذلك ، فعند استعمال ورقة ترشيح ، يجب نقلها الى بودقة لاجل عملية الحرق. تكون ورقة الترشيح المبللة غير قوية ، لذلك يجب استعمال عناية فائقة في تناولها ، ويبين الشكل 1-14 تتابع الخطوات. يطبق الجزء السميك الثلاثي – الطوية عرضيا بحيث يجعل شكل المخروط مستويا [الشكل 1-14 (A)] ، ثم تطوى الزوايا في [الشكل 1-14 (B)]. بعد ذلك تطوي القمة عليها [الشكل 1-14 (C)] ، وتوضع ورقة الترشيح في قعر البودقة [الشكل 1-14 (D)] والان اصبح الراسب جاهز للحرق لتحويله الى هيئة وزنية مناسبة.



الشكل 1-14 : تقنية نقل ورقة الترشيح الى البودقة : (A) تسوية المخروط ، B طوي الزوايا ، C الطوي من الاعلى و D الوضع في البودقة.

5-1 السيطرة على الرطوبة : Control of moisture

توجد الرطوبة في محيط المختبر الاعتيادي ، وتحتاج السيطرة على المحتوى المائي للعينات وحاوياتها الى قياس مناسب للكتلة.

وقد لاتتضمن هذه السيطرة اكثر من ازالة رطوبة السطح بالتجفيف القليل او بالمحافظة على حالة الاسترجاع reproducible state لمحتوى الرطوبة بترك العينة في المجفف desiccator. من ناحية اخرى ، قد تحتاج ازالة الرطوبة الحرق في درجات حرارية عالية (على سبيل المثال1000°م) والتي قد تحدث تغيرات كيمياوية اخرى. توجد عملية اخرى ذات علاقة هي نقصان محتوى الرطوبة (حجم المائع) الذي تم بالتبخير. وستناقش الان كل من هذه العمليات والمستلزمات المختبرية التي تحتاجها.

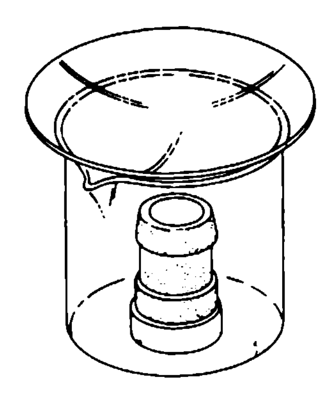
التجفيف : Drying

يجب تجفيف العديد من العينات قبل ان توزن ، حيث توضع العينة في قنينة الوزن (الشكل 1-9) وتجفف في الفرن. تكون افران التجفيف المختبرية عادة محددة تقريبا 250 الى 300°م كدرجة حرارية قصوى ، وعادة يجري تجفيف العينة عند درجات حرارية اقل بكثير.

يستعمل فرن التجفيف ذي الكفاءة الهواء المدور المدفوع لزيادة معدل طرد الرطوبة ، وتعتمد درجة الحرارة على مدى تعلق العينة بحمل الماء ، وبصورة أنموذجية فان 110 — 120°م تكون كافية ، حيث ان هذا يزيل الرطوبة الزائدة من على سطح الحاوية الزجاجية . ولمنع تلوث العينة اثناء عملية التجفيف والسماح ايضا لازالة الرطوبة بكفاءة ، ينصح بوضع قنينة الوزن المفتوحة في بيكر مغطى بزجاجة ساعة مضلعة ribbed watchglass (الشكل 1-15) وفي حالة عدم توفر زجاجة ساعة مضلعة ، يمكن استخدام زجاجة ساعة مستوية مسندة فوق البيكر بخطاف زجاجي . ويمكن تناول الرواسب في بودقة الترشيح التي يمكن ايصالها بصورة مناسبة الى هيئة وزنية مناسبة بالتجفيف.

يمكن ان تحتوي بعض المواد ماء التميؤ water of hydration الذي تحتاج ازالته الى درجات حرارية اعلى . على سبيل المثال ، لاتفقد كبريتات الكالسيوم اخر كمية من ماء التميؤ $H_2O\ \frac{1}{2}\ .CaSO_4$ لغاية> 160°م وقد تحتاج بعض الرواسب التي تحبس الماء الى صهرها لازالة الماء المحتجز. وعلى عكس ذلك ، قد يستعمل الشخص المحلل الغسل لازالة الرطوبة السطحية بدون ازالة ماء التميؤ. يحتوي ملح EDTA ثنائي الصوديوم على جزيئتي ماء التميؤ، وقد يجفف هذا الكاشف بلطف شديد عند 80°م لحين الحصول على وزن ثابت بدون ازالة تميؤ الماء .

لقد استعمل تعبير (الى وزن ثابت) مرات عدة في هذا الكتاب حيث يحتاج بعض من التفسير. ويصبح ذا اهمية كبرى عند وجوب حرق الرواسب لغرض تحويلها الى هيئة وزنية مناسبة ، ولكنه يجب ان يؤخذ بنظر الاعتبار حتى في عمليات التجفيف البسيطة . افترض انه تم تجفيف بودقة ترشيح تحتوي على راسب AgCl لمدة ساعتين في فرن ، وبردت ثم وزنت . هل وصلت العينة الى وزن ثابت ؟ لايستطيع الشخص المحلل معرفة ذلك من



bed الشكل 15-1 تجفيف العينة في قنينة الوزن الموضوعة بداخل بيكر مغطى بزجاجة ساعة مضلعة.

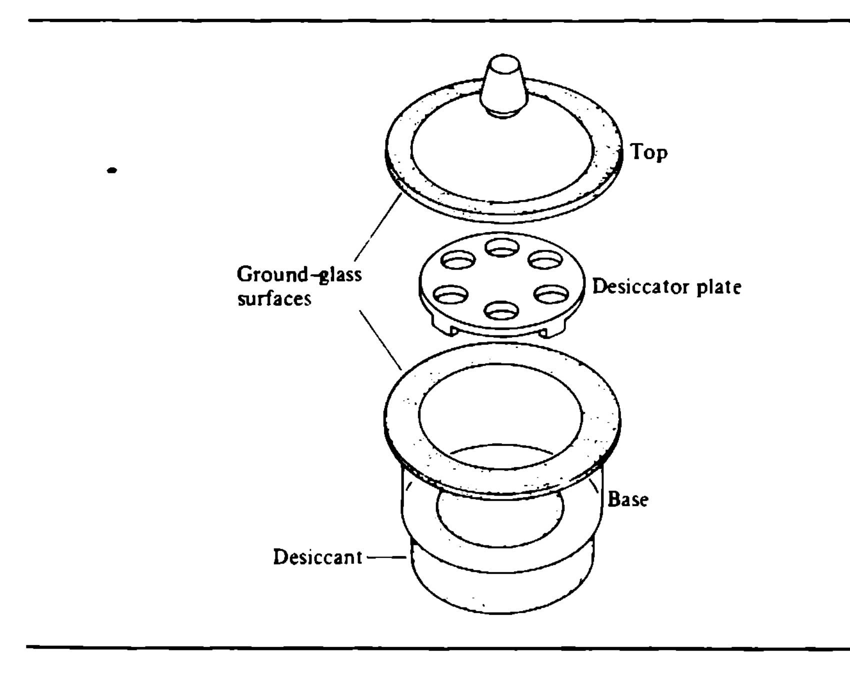
تعيين الوزن لمرة واحدة ، ويجب اعادة الراسب الى الفرن لفترة زمنية اخرى (١ ساعة) ويبرد ، ثم يعاد وزنه. فاذا اتفق الوزن مع الوزن الاول ، فقد يستنتج بانه قد تم الوصول الى وزن ثابت. واذا فقد راسب وزنا فيجب اعادة العملية لحين عدم ملاحظة حصول فقدان اكثر.

وعلى الرغم من قدرة الميزان على ملاحظة تغيير الوزن بـ ± 0.1 ملغم فان عند الدقة في ظروف التجفيف وعملية توازن الرطوبة في المجفف بشكل يجعل اعتبار الوزن بـ ± 0.2 الى 0.3 ملغم عادة كاف للوزن الثابت. في الحقيقة يمكن ان نثبت ختاما بان الراسب يظهر اكتساب وزن بعد فترةالتجفيف، ومن المحتمل ان يمثل هذا التغيير في عملية توازن الرطوبة اثناء التبريد. وسبب آخر لعدم الحصول على وزن ثابت بمقدار ± 0.1 ملغم هو ان بعض العينات قد تتغير ببطء مع الزمن. على سبيل المثال يتحلل AgCl ضوئيا ببطء $2AgCl \rightleftarrows 2Ag + Cl_2\uparrow$) ويظهر فقدانا بطيئا في الوزن والذي قد يظهر على انه فقدان رطوبة في عملية التجفيف. على الشخص المحلل استعمال معلوماته الكيمياوية وحواسه عند بدء القياس لوزن ثابت.

المجفف : Desiccator

لقد تمت الاشارة سابقاً الى أنه لايمكن وزن شيء عندما يكون ساخناً وحتى ولو كان دافئاً. عند تجفيف عينة ، كاشف أو راسب عند درجة حرارية عالية ومن ثم تبريده يجب أن يترك في جو جاف والا فأنه سوف يلتقط رطوبة مرة اخرى. ولمنع هذه الظاهرة ، تخزن العينة وتبرد في مجفف والذي توضح مكوناته في الشكل 1 – 16. يوضع في الجزء الاسفل كاشف يدعى العامل المجفف (desiccant) الذي يحافظ على جو جاف في داخل مجفف. والعوامل المجففة النموذجية هي كبريتات الكالسيوم وهلام السليكا المتوفرة في (هيئة دالة) ، حيث يكون ازرقاً عند الجفاف ووردياً عن عدم صلاحيته للاستعمال لاحقاً. يمكن اعاد تمثل هذه العوامل المجففة الى الهيئة الجافة بالتسخين في فرن لحين الرجوع الى اللون الأزرق.

يوضع طبق المجفف (desiccator plate) فوق القاعدة مدعماً برفوف زجاجية. يحتوي الطبق (الشكل 1 – 16) على ثقوب مفيدة لحمل البودقات لذلك فانها لاتنقلب عند اخذ المجفف الى غرفة الميزان وتسمح الثقوب ايضا سرعة التوازن مع ضغط بخار الماء للعامل المجفف. يترك المجفف مغطى بشكل محكم بغطاء له حافات مصنوعة من زجاج– القاعدة (الشكل 1-16) ويجب تشحيم سطح زجاج– القاعدة بصورة قليلة (مثل حالة المحبس الزجاجي للسحاحة) للمحافظة على احكام غلق الهواء ويجب ان ينزلق غطاء المجفف على القاعدة ولايرفع عنها. إن عملية تدوير الغطاء اثناء انزلاقه ستساعد على غلقه ومنه فتحات الهواء في التشحيم. عند وضع شيئا حارا في المجفف ، فإنها سوف تسخن الهواء في الداخل ، وان زيادة الضغط غالبا ماسيدفع الغطاء ويكسر الغلق. في بعض الاحيان ، يمكن ان ينزلق الغطاء ويكسر، لمنع هذه الحوادث المؤسفه ، ينصح بترك الاشياء الحارة جدا لتبرد قليلا قبل ان توضع في المجفف. وبعد وضعها في المجفف ، يجب ان يزحف الغطاء بين الفينة والاخرى بحذر وبصورة كافية لعمل فتحة وبذلك يحافظ على توازن الضغط.اثناء حدوث التبريد النهائي ، يخفض الضغط داخل المجفف ، وينتج عن ذلك فراغ جزئي ، وقد يجعل هذا من الصعوبة انزلاق الغطاء ، وان اندفاع الهواء الى داخل المجفف قد يبعثر الرواسب الهشة في البودقات المكشوفة. وإن هذا التأثير مهم بصورة خاصة عند استخدام مجففات التفريغ vacuum desiccator فيجب حمل المجففات مع تثبيت الغطاء الى القاعدة باليدين وبذلك لايسقط الغطاء بصورة مفاجئة.



الشكل 16-1 : مكونات المجفف

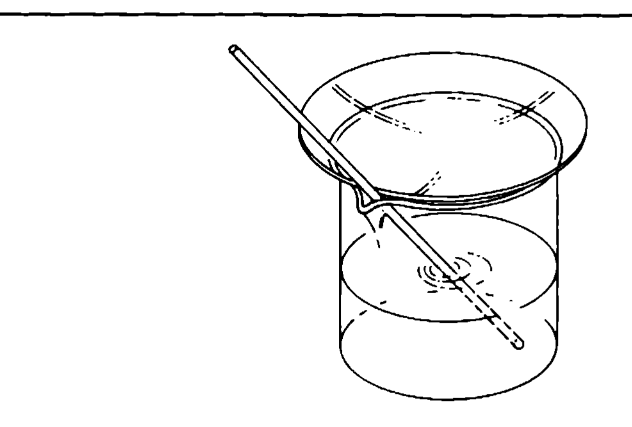
يجب ترك قناني الوزن الموضوعة في المجففات بصورة مكشوفة (كما هو مبين في الشكل 15-1) عند تبريدها ، لذلك فإن تفاوت الضغط لايدفع الغطاء او يترك قنينة الوزن تحت ضغط منخفض. قد يتم خزن العينات عند درجة حرارة الغرفة في حاويات مغلقة ، ولكن يجب كسر الغلق للسماح بتوازن الضغط قبل محاولة الوزن.

إن ضغط بخار الماء في داخل المجفف سيكون بصورة ملحوظة أقل مما هو عليه في جو المختبر، وسيحافظ هذا على سطوح الزجاج برطوبة اقل عند وضع الحاوية الزجاجية على كفة الميزان ، فإنها قد تظهر زيادة في الوزن وذلك لانها تتوازن مع مستوى الرطوبة في داخل حجرة الميزان ، ويكون هذا التأثير قليلا في هواء المختبر المكيف عند رطوبة نسبية 50% تقريبا ، ولكن في جو رطب ، من الضروري الانتظار لبضع دقائق للسماح بحدوث التوازن قبل تسجيل الوزن.

التبخير : Evaporation

في بعض الاحيان يكون من الضروري تقليل حجم المحلول اثناء طريقة العمل التحليلية ، ويجب اجراء عملية التبخير بدون خسارة في المادة المراد تحليلها .

يبين الشكل 1-17 احدى طرق التبخير ، حيث يبقى البيكر مغطى بزجاجة ساعة لمنع تطاير الرذاذ وبالتالي فقدان العينة . ولمساعدة الفقدان السريع في حجم المحلول ، يفضل استعمال زجاجة ساعة مضلعة ، ويجب استعمال التسخين بلطف لمنع حدوث عملية اندفاع المحلول الى الاعلى bumping ، حيث ان قوة التسخين super heating الموضعي يحدث فقاعة غازية كبيرة والتي غالبا ماتكون انفجارا . تضاف احيانا خرزات زجاجية لمنع حدوث عملية اندفاع المحلول .



الشكل 1-17 : تبخير سائل بوساطة بيكر وزجاجة ساعة مضلعة .

لقد تم تصميم طبق التبخير evaporating dish للتبخير السريع . ومع ذلك فمن الصعوبة منع فقدان المادة المراد تحليلها بصورة طارئة وكذلك تجري عادة عمليات سابقة واخرى لاحقة في اوان اخرى وبهذا نحتاج الى عمليتي نقل كمية اضافية . ولهذا السبب ، غالبا ما لاينصح باستعمال طبق التبخير في العمليات التحليلية .

وقد تستعمل عملية التبخير ايضا للتخلص من مواد متطايرة غير مرغوبة اخرى بالاضافة الى الماء. وعلى سبيل المثال ، يمكن ازالة الكلوريد باضافة H_2SO_4 وبالتبخير لحين ملاحظة دخان ابيض كثيف يدل على الـ SO_3. يمكن ازالة المواد العضوية ايضا باضافة H_2SO_4 والتبخير لغاية بدء تحرر الـ SO_3 ، ويضاف حامض النتريك بالقرب من نهاية العملية لزيادة معدل اكسدة المادة– العضوية.

الحرق: **Ignition**

الان، وعند تحويل اهتمامنا الى المعالجات بدرجات حرارية اعلى لحذف الماء وجعل المواد بهيئة وزنية مقبولة وكما هو مناقش في الفقرة 5–2 من الكتاب النظري، فقد يتضمن هذا تفاعلات كيمياوية ، وبذلك يكون وزن المادة ليس كوزن المادة الابتدائية،وان تسخين العينات الى درجات حرارية عالية لاحداث هذه التفاعلات هي الحرق.

وفي الماضي ، كانت تتم معظم عمليات الحرق بالمصباح المختبري (بنزن Bunsen ، تيريل Tirril اوميكر Meker بالترتيب بالنسبة لازدياد درجة الحرارة القصوى). ومع ذلك ، ستعتمد درجة الحرارة المضبوطة التي تبلغها المادة في البودقة على مزيج الوقود– الهواء المستعمل ، ونوع المصباح، وموقع البودقة في اللهب. بالاضافة لذلك ، يعتمد التغير في درجة الحرارة، وتغيرات الخواص التاكسدية او الاختزالية للهب ، على الموقع في داخل اللهب. وهكذا فمن الصعب الحصول على نتائج متطابقة لبعض عمليات الحرق المتضمنة جعل العينات بوزن ثابت.

يمكن التغلب على العديد من هذه المشاكل باستعمال فرن الحرق الكهربائي [فرن الحرق المغلق (Muffle Furnace)] ذي الكفاءة العالية. يمكن ان تحافظ هذه الافران على درجات حرارية بتطابق عال عند اية نقطة لغاية درجة الحرارة القصوى 1100°م ومع ذلك فانها اكثر كلفة من المصابيح بصورة تستحق الذكر.

تجري عملية الحرق عادة في بودقة ويمكن استعمال بودقة الترشيح نفسها عند استخدام نوع كووج او الزجاج غير المصقول. وعند استعمال ورقة ترشيح فيجب نقلها الى بودقة خزفية للحرق.

تصنع البودقة الشائعة التي ترى في المختبر من خزف مصقول، ولكن يستعمل اوكسيد الالمنيوم او حتى فلز البلاتين من وقت الى آخر (انظر الشكل ١-١١). ان مواد البودقة هذه هي ثابتة بحيث يمكن ان تسخن الى درجات حرارة الحرق ثم تبرد بدون تغير ملحوظ في الوزن على ان يكون قد تم ايصالها الى وزن ثابت.

عند استعمال بودقات الترشيح للحرق توضع عادة بداخل بودقة خزفية لمنع الاختزال المحتمل للراسب، ويمكن ان يحدث هذا عند وجود غازات مختزلة في اللهب والتي تتمكن من الانتقال من خلال القعر المثقب لبودقة الترشيح، ومن ثم تلامس الراسب.

توجد بودقات اخرى في المختبر (مصنوعة من الحديد، النيكل ، او مواد اخرى) تستعمل بصورة اساسية لعملية الصهر (انظر المناقشة حول اذابة العينات الصلبة)، حيث تتغير اوزانها اثناء عمليات التسخين والصهر، ولايمكن استعمالها لحرق الرواسب.

يحتاج تناول الاشياء الحارة استعمال الحواس العامة والحذر. ويجب ان توضع في او تزال من على المصباح او فرن الحرق بوساطة ملاقط او ملاقط طبية نظيفة ويمكن ان تتحول اية مادة موجودة على نهايات هذه الادوات الى البودقة وبذلك تزيد من وزنها.

يجب وضع البودقات التي يتم ازالتها من على المصباح او فرن الحرق فوق صحيفة خزفية– وليس فوق منضدة العمل المختبرية– لفترة زمنية قصيرة قبل ان تحول الى المجفف. وتأكد من انك تعلم كيفية استعمال الملاقط قبل تناول البودقات الحارة وبذلك تقل احتمالية سقوط احدها.

التحويل الى رماد : Ashing

اذا تم استعمال ورقة ترشيح لعملية الترشيح . فان اول خطوة بعد نقل الراسب الى البودقة هي تجفيف وتفحيم ورقة الترشيح. وفي حالة وضع الورقة مباشرة بداخل لهب المصباح او فرن الحرق، فانها ستتشقق وتنتشر وعند انتشار ورقة الترشيح يصبح من السهولة قذف الراسب من البودقة.

تستعمل مصابيح التسخين عادة للتجفيف الابتدائي وتفحيم ورقة الترشيح لانه من السهولة تفحيم الورقة بدون ان تلتهب ويجب وضع البودقة فوق سطح نظيف وخامل مثل صحيفة خزفية.

يجب وضع المصباح قرب قمة البودقة (على بعد $<$ 1 انج) لتفحيم الورقة ويمكن تسريع العملية باضافة قطرة من محلول NH_4NO_3 المركز الى الورقة .

عند عدم توفر مصباح التسخين ووجوب اجراء التفحيم بمصباح اللهب نحتاج الى حذر شديد لمنع فقدان الرطوبة بسرعة (التبعثر في جميع الاتجاهات) و الاشتعال بلهب. ويسبب هذان العاملان فقدان الراسب وخطأ سالبا في التعيين حيث توضع البودقة فوق مثلث مثبت بشكل جيد فوق المنطقة الحارة للهب المصباح ويجب وضع غطاء البودقة بمتناول اليد بحيث يمكن تغطية البودقة بدون تاخير عند فقدان السيطرة على عملية التفحيم وترفع درجة الحرارة تدريجيا عندما تجف الورقة ويراد تفحيمها. ستنبعث حزمة صغيرة من الدخان في البودقة واذا اصبح الدخان اكثف فمعنى ذلك ان الورقة اصبحت على وشك ان تحترق. اوقف التسخين لفترة وجيزة للمحافظة على السيطرة وعند التهاب الورقة ، اطفئ اللهب في الحال بوساطة غطاء البودقة.ومع ذلك ، يجب حرق الغطاء الان والفحص للتاكد بانه لم يفقد اي جزء من الراسب ومن الافضل كثيرا المحافظة على السيطرة لمنع حدوث الالتهاب.

عند انقطاع تحرر الدخان تتم عملية التفحيم، ويجب رفع درجة حرارة البودقة الان ببطئ الى درجة حرارة اعلى للحرق.اثناء هذه الدورة ،يتاكسد الكاربون الموجود في المرشح الى CO_2 ،ويجب عدم تسخين البودقة في الجزء المختزل من اللهب . يجب عدم تسخين البودقات الى درجة حرارة عالية فجاءة وذلك لمنع انكسارها.

اذا اريد اجراء الحرق النهائي في فرن حرق كهربائي (انظر المناقشة حول الحرق)، فيجب اجراء دورة التفحيم اولا، ويفضل استعمال مصباح التسخين.

1 – 6 الكواشف : Reagents

تتطلب اغلب طرق العمل التحليلية اضافة كواشف كيمياوية لاجراء تفاعل كيمياوي (ترسيب، تسحيح، او تكوين أنموذج يمتص- الضوء بشدة) او تزودنا بالظروف الكيمياوية الصحيحة للخطوة الكمية (pH ، الالكتروليت الداعم، او ازالة التداخلات). وبوضوح ، ستعتمد الدقة التي يمكن الوصول اليها في طريقة العمل التحليلية بصورة خطيرة على نقاوة الكواشف المستعملة . يستعمل المحللون النقاوة الاعلى

للحماية من اضافة مواد غريبة على المادة المراد تحليلها للحماية من التداخلات. ومع ذلك ، فان ظروف الكلفة تحد من استعمال الكواشف ذات النقاوة العالية جدا والمحضرة بصورة

خاصة عندما تكون الكيميائيات reagent – grade التقليدية مقبولة . وغالباً مايكون احد الشوائب ذي اهتمام كبير ، حيث يمكن شراء الكاشف مع التكفل بوجود قيمة واطئة لهذه الشائبة . على سبيل المثال ، يمكن استعمال HNO_3 لاذابة وتحميض العينات المراد تحليل محتواها من الكلوريد ، فمن الضروري ان لايحتوي الـ HNO_3 حتى على كميات قليلة من الكلوريد او الهاليدات الاخرى . وتكون الشوائب الاخرى ، مثل الايونات الفلزية ، ذات اهمية قليلة لهذا التحليل . يمكن ملاحظة الكميات الواطئة المسموح بها من الحساب بان ، عند استعمال 20 غم من NHO_3 المركز لاذابة العينة ، فان مستوى الشوائب لـ 10 جزء من المليون فقط سيضيف 0.2 ملغم من الكلوريد ، ويحتوي NHO_3 درجة – الكاشف على < 0.5 جزء من المليون من الكلوريد . احياناً لاتتوفر لعملية التحليل كواشف ذات مستوى مقبول من الشوائب . في هذه الحالات ، يمكن للشخص المحلل ان ينقي الكاشف بنفسه ، ويتطلب ذلك وقتاً اكثر وخبرة . ومن حسن الحظ ، فان اغلب الكواشف المطلوبة متوفرة تجارياً بمستويات نقاوة مقبولة لطرق العمل التحليلية التي تتضمنها .

الحقيقة ان الكواشف ذات النقاوة – العالية المتوفرة لاتعني بالضرورة كون القنينة الموضوعة على الرف خالية من الشوائب ، فعند فتح القنينة ، يصبح الكاشف في خطر التلوث . فكلما طال استعمال القنينة كلما زاد احتمالية اضافة الملوثات . ولهذا السبب ، يكون من الحكمة شراء قناني صغيرة للكواشف ، التي تستهلك بسرعة . وتتضمن قواعد استعمال الكواشف مايأتي :

1 – لاتدخل سكاكين الوزن spatulas ، او معالق ، او ادوات اخرى في قنينة الكاشف . ورج القنينة لجعل المادة سهلة الانسياب ، ثم اسكب الكمية المطلوبة .

2 – اعد الغطاء دائماً على قنينة الكاشف ، فقد تلوث المواد القريبة او حتى الغبار الموجود في الهواء فقط القنينة المفتوحة . كذلك ، فان العديد من الكيميائيات متميعة وقد تلتقط كمية كبيرة من الرطوبة عند تركها مفتوحة . وان هذا سيسبب تكتل الكاشف ويؤدي الى عدم امكانية اجراء القاعدة رقم 1 .

3- امسك اغطية قناني الكواشف (لاسيما الاغطية الزجاجية المستعملة للعديد من قناني الكواشف السائلة) بين الاصابع اثناء السكب، ولاتضع هذه الاغطية على سطح منضدة العمل، حيث يمكن ان يؤدي ذلك الى تلوثها.

4- لاتعيد الكمية الزائدة من الكاشف الى القنينة. فقد يكون الكاشف قد وضع بدون انتباه في اناء ملوث وبذلك يلوث بقية القنينة عند اعادة قسم من الكاشف.

5- النظافة من الايمان. يحدث التلوث للكواشف ولعملية التحليل بسهولة في مختبر قذر. ان المحاورة التي تريد ان تثبت فيها بان الخطأ هو خطأ جارك في العمل الذي سكب المادة الكيمياوية على رف الكواشف سوف لاتساعدك كثيراً عند تأثر عملية التحليل التي تقوم بها، ويجب في الحال تنظيف اي انسكاب من قبل اي شخص يرى ذلك.

تتوفر الكيمياويات التجارية بمختلف درجات النقاوة، والتي يتم وصفها لاحقاً. وبصورة عامة يجب استعمال الكيمياويات بدرجة- الكاشف في جميع طرق العمل التحليلية، عدا المقاييس الاولية primary standards فتستعمل عند تحضير او مقايسة المحاليل القياسية (انظر الفقرة 7 -2 من الكتاب النظري).

مواصفات المواد الكيمياوية : Specifications for chemicals

درجة القياسي- الاولي : primary – standard grade تتكون هذه الكواشف، بالاضافة الى كونها ذات نقاوة عالية، قد تم تحليلها، وتم ذكر قيمة ناتج التحليل على القنينة. وتتوفر العديد منها من دور تجهيز الكيمياويات وتتوفر ايضاً من المكتب القومي للمقاييس NBS.

يزود المكتب القومي للمقاييس بخلائط محللة بصورة كلية، مثل السبائك او المعادن وتعرف هذه بالمقاييس المرجعية reference standards.

درجة الكاشف : reagent grade

تتماثل هذه الكواشف مع المواصفات الدنيا المقررة من قبل لجنة الكواشف الكيمياوية للجمعية الكيميائية الامريكية [انظر Reagent Chemicals, American Chemical Society Specification,6th ed.(Washington:American chemical Society,

1981)]. تبين البطاقة عادة الحدود القصوى المسموح بها للشوائب او تعطي قيم التحليل لعدد خاص من المرات.

درجة النقاوة الكيمياوية : Chemical pure (CP) grade

وهذه عبارة عن كيمياويات تجارية تم تنقيتها، ولكن عادة لم يتم تعيين حدود الملوثات. عند وجود استعمال كيمياويات من درجة - CP، فيجب ان تفحص لمعرفة وجود المادة المراد تحليلها ولمعرفة الملوثات. على سبيل المثال، يمكن اجراء تجربة الا نموذج المقارن (blank determination) او اجراء تعيين كمية معلومة من المادة المراد تحليلها.

درجة USP : USP grade

يعني هذا المصطلح بان المادة الكيمياوية تنطبق عليها التشريعات الموضوعة من قبل دستور الصيدلة في الولايات المتحدة [انظر Pharmacopoeia of United States of America, 20th rev. (Rockville, Md.: United States Pharmocopeial Convention, Inc., 1979] تخص هذه التشريعات الملوثات الخطرة على الصحة والتي لها تأثير قليل على التحليل واذا تم استعمالها، فيجب ان تفحص على اساس كيمياويات درجة - CP.

درجة التقنية : Technical grade

وهي كيمياويات تجارية غير منقاة وتباع عادة بكميات كبيرة لاغراض صناعية، ويجب ان لاتستعمل في طرق العمل التحليلية. يمكن استعمالها للتنظيف وذلك في محاليل التنظيف السائلة او في تحضير صيغ للمنظفات (المطهرات او محلول تنظيف).

حوامض مركزة : Concentrated acids

تدعو العديد من طرق العمل التحليلية الى اذابة العينة او ضبط الـ pH بكاشف حامض. وعلى خلاف اغلب الكواشف الكيمياوية، التي تتوفر بهيئات نقية نسبياً، تتوفر الحوامض على شكل محاليل مائية مركزة، ولولا المحتوى المائي، فانها نقية بصورة كافية لتنطبق عليها مقاييس درجة - الكاشف الموضوعة لها.

لاضافة كمية معلومة (بالوزن او المولات) من الحامض نفسه ، يجب على الشخص المحلل معرفة قوة المحلول المركز (يعطي عادة بالنسبة المئوية الوزنية) والكثافة ، ويسطر الجدول 1 — 3 العديد من الحوامض الشائعة الاستعمال وتراكيزها. يتوفر هيدروكسيد الامونيوم ايضاً على شكل محلول مركز وقد وضع في الجدول 1 — 3.

1 — 7 اخذ العينات : Sampling

كانت الخطوة الاولى في مجمل عملية التحليل التي تم وصفها في الفقرة 1 — 1 من الكتاب النظري هي الحصول على عينة أنموذجية. وعلى الاغلب تعطي لك العينات التي تحتاجها تجارب المختبر، والتي ستحتاج الى معالجات قليلة للحصول على عينات أنموذجية ومع ذلك يجب عليك ان تدرك الصعوبات التي ترافق جمع العينات وتتطلع على العدد القليل من التقنيات، المستعملة للحصول على عينة أنموذجية.

الجدول 1 — 3 : تراكيز الكواشف الحامضية الشائعة (وهيدروكسيد الامونيوم)

التركيز (الفورمالية) *	الكثافة (غم / لملتر)	٪ للوزن	وزن الصيغة	الصيغة	الاسم
17.4	1.049	99.7	60.05	CH_3COOH	حامض الخليك (الثلجي)
12.0	1.18	37	36.46	HCl	حامض الهيدروكلوريك
15.0	1.35	70	63.01	HNO_3	حامض النتريك
11.6	1.67	70	100.46	$HClO_4$	حامض البيركلوريك
14.7	1.69	85	98.00	H_3PO_4	حامض الفسفوريك
18.2	1 84	97	98.07	H_2SO_4	حامض الكبريتيك
15.7	0.89	30	17.03	NH_3	هيدروكسيد الامونيوم

* القيم النموذجية.

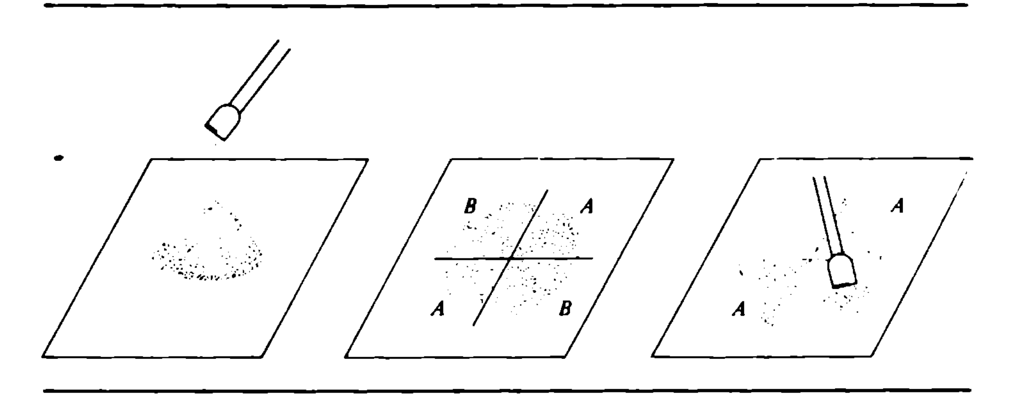
في معظم الحالات ، تكون كمية المادة الموجودة اكبر بكثير من الكمية المستعملة للتحليل (العينة) . حتى اثناء المختبر ، فقد تعطي كمية كافية من "مجهول" لتجرى العديد من المحاولات وقد تستعمل جزء من المادة المتوفرة. فاذا كانت المادة متجانسة (غالباً مايكون ذلك صحيحاً لعينات السائل والغاز ويمكن ان يكون صحيحاً للمساحيق الممزوجة بحذر والمستعملة في عينات الطالب النموذجية) ، فانها لاتعطي فرق عند اختبار اي جزء من المادة لغرض التحليل. ومن جهة اخرى ، فالعينات الصلبة الحقيقية التي تكون غير متجانسة ، يجب ان يكون للعينة الانموذجية تركيباً مشابهاً لمعدل تركيب بقية المادة المحللة . وفي حالة تحليل مادة لمرة واحدة ، يجب ان تحتوي العينة الانموذجية على نفس النسبة المئوية للمادة المراد تحليلها الموجودة في بقية المادة.

المعادن والخامات : Minerals and Ores

تصور بان لديك مهمة تحليل عربة سكة حديد مليئة بخام النحاس ويراد تعيين محتواها من النحاس وبالتالي قيمتها . وتحتوي العربة الآف الباوندات من الخام ، في حين يمكن ان تزن العينة التي ستحللها اقل من 1 غم .

يتكون الخام من احجار كبيرة واخرى صغيرة ، وكذلك من مواد مسحوقة ، ويجب اخذ عينة اجمالية حيث يصبح لها احتمالية عالية لتكون انموذجية . يعتمد حجم العينة الاجمالية على حجم الجسيمات ودرجة عدم التجانس ، وتكون القيمة الانموذجية لعينات الخام المحتوية على قطع ذات حجم بقطر اكبر من 1 انج هي 1000 باوند للعينة الاجمالية. تسحق هذه العينة الى جسيمات بحجم $\frac{3}{4}$ انج قبل اختزال حجم العينة الى 500 باوند والى $\frac{1}{2}$ انج قبل اختزالها الى 250 باوند. يبين الشكل 1 — 18 طريقة العمل المتضمنة السحق والمزج بتكوين مخروط ، والبسط على شكل دائرة والتقسيم الى ارباع ، والاحتفاظ بالارباع المتقابلة ، ويستمر هذا النوع من العمل لحين اختزال العينة الاجمالية الى 15 باوند وترسل الى المختبر. في المختبر تسحق العينة الاجمالية بوساطة مطحنة كروية او بوساطة هاون ومدقة هاون (الشكل 1 — 8) للعينات الصغيرة.

بوضوح يصبح عمل الشخص المحلل لاشيء اذا لم تجرى عملية الجمع الاولية للعينة بصورة صحيحة . وان احدى المشاكل التي تحدث في العينة الخام هي انه من الصعوبة



الشكل 1 – 18 : عمل المخروط والتقسيم الى ارباع.

جدا اخذ عينة من كمية كبيرة من مادة ثابتة. كيف يستطيع الشخص الوصول الى الداخل لاخذ مادة لعينة اجمالية؟ فقد تحدث اثناء النقل عملية فصل، فتستقر المواد الناعمة في القعر. على سبيل المثال، في حالة الفحم، يتغير محتوى الرماد مع حجم الجسيم، وقد بينت احدى الدراسات ان الجسيمات المتبقية على مشبك 20 – ميش (اكبر من) تحتوي على 14 % من الرماد بينما المواد الاصغر حجماً التي تمر من خلال مشبك 60 – ميش (اصغر من) تحتوي على 24% من الرماد. سيؤدي تحليل حمولة عربة من الفحم باخذ عينة اجمالية 1000 – باوند من الاعلى الى نتائج خاطئة وسيكون مضيعة للوقت، ومن الافضل كثيراً جمع العينة الاجمالية عندما تكون المادة متحركة. على سبيل المثال، عندما يتحرك الخام على الحزام الناقل conveyer belt او عند سكبه بداخل عربة القطار، حيث يمكن جمع العينات بصورة دورية بحيث يجمع 1000 باوند في الوقت اللازم لامتلاء العربة.

تتوفر تصاميم ميكانيكية لاجراء هذه العملية بصورة تلقائية، وعند تناول العينات بصورة شخصية، تدعو توجيهات اخذ العينة الى اخذ كل مجرفة مملوءة رقم عشرين من العينة الاجمالية.

الفلزات : Metals

ان المنطقة الاخرى التي يمكن ان يكون اخذ العينة فيها صعب هي الفلزات المراد تحليلها ، وقد نشرت الجمعية الامريكية لفحص المواد (ASTM) نشرات عدة تصف طرقا للحصول على عينات انموذجية.

يجب التذكر بان التركيب قد يتغير من احدى نهايات قطعة الفلز الى الاخرى ، حيث يمكن ان يحدث التغير عند تبريد منصهر الفلز. ولقد بين (NBS) بان محتوى الكاربون في سبيكة الفولاذ steel ingot (بقطر 20 انج وطول 70 انج) قد تغير من 0.58 % عند القعر الى 0.68 في القمة وبزيادة كمية مقدارها 17 %. تنص توجيهات ال (ASTM) بخصوص منتجات سبيكة الحديد الاسطوانية ، للحصول على تحليل انموذجي لكمية محددة ، يجب جمع وتحليل عدد من القطع. حيث تجمع العينات عادة بعملية الحفر ويجب ان يتم الحصول عليها بدون استعمال الماء والزيت ، اوشحوم اخرى ، ويجب ايضاً ان يكون سطح الفلز خال من القشرة ، او الفلز السطحي ، او الشحم ، او القذارة ، ويجب ان يكون قطر الحفر $\geqslant 0.5$ انج لصحيفة > 16 انج^2 وبقطر $\geqslant 1$ أنج للقطع الاكبر.

المنتجات الاستهلاكية :

افترض ان لديك مسؤولية تحليل محتوى الحديد في الحبوب التي تستعمل لتحضير وجبات الافطار. ماهو عدد الصناديق الواجب اخذها من مجرى الانتاج؟

تستعمل فحوصات احصائية مختلفة لهذا النوع من المشاكل. على سبيل المثال من الضروري معرفة معدل محتوى الحديد الحقيقي لغاية $-$ 0.5 % (بصورة نسبية) وبمستوى ثقة 95% confidence level ، ومن ثم ومن المعادلة 2 $-$ 6 في الكتاب النظري نشاهد

$$N = \left(\frac{ts}{\bar{X} - \mu} \right)^2 = \left(\frac{1.96\, s}{0.5} \right)^2$$

ان N هو عدد العينات ، s (σ) هو الانحراف القياسي standard deviation الملاحظ ، وقد استعملت قيمة المجموعة الكبيرة 1.96 لـ t. وفي هذه الحالة ، يشير

الانحراف القياسي الى عدم تجانس المنتوج (تغير محتوى Fe من صندوق الى الاخر)، والذي غالباً مايكون اكبر بكثير من الانحراف القياسي لطريقة العمل التحليلية. على سبيل المثال، يمكن ان يكون الانحراف القياسي لتغير محتوى – الحديد 5% ولهذا

$$N = \left(\frac{1{\cdot}96 \times 5}{0{\cdot}5} \right)^2 = 384$$

يجب تحليل مجموعة من 384 صندوق من الحبوب للوصول بعملية التحليل الى مستويات الائتمان (او الثقة).

كيف يمكن اختيار هذه الصناديق؟ بوضوح ليس من الحكمة اخذ اول 384 صندوق او اخر 384 صندوق، وذلك لان التغير الحاصل اثناء عملية التعبئة سيؤدي الى نتائج خاطئة. وحتى الطريقة التي نتصور بانها منطقية في اختيار الصناديق بصورة دورية قد تكون غير صحيحة. وللسهولة، نفترض بان مجرى الانتاج مكون من 38,400 صندوق وبذلك فان اخذ كل صندوق رقم مائة سيجعل مجموعة 384 صندوق للعينة التحليلية. ان المشكلة في هذه الوسيلة هي امكانية تغير محتوى الحديد بصورة دورية ايضاً، فقد تختار دائماً صندوقاً بمحتوى حديد عالي (او واطئ)، ولتجنب هذه الصعوبة الكامنة، يتم اختيار الصناديق بارقام عشوائية. يعطي الشخص المحلل لبرنامج الحاسب الالكتروني قائمة بالصناديق التي يجب اخذها للتحليل لاستخراج الارقام العشوائية. وحتى بالنسبة للصناديق المأخوذة، قد لايرغب الشخص المحلل باستعمال كل محتوى الصندوق لاستخراج عينة اجمالية، لذلك قد يحدد رقم عشوائي اخر لكل مقطع من الصندوق، مثل القمة اليسرى، الوسط الايمن، او اسفل الوسط، ويقال للشخص المحلل عن الجزء والصندوق المأخوذ بصورة عشوائية والذي يجب ان يحلل. وهكذا قد تؤخذ عينة أنموذجية بصورة عشوائية، ولكن هذا لايعني المصادفة.

العينات السائلة : Liquid samples

بصورة عامة ، تكون العينات السائلة – كما هو الحال في العينات الغازية – متجانسة واقل مشاكلاً في الحصول على عينات أنموذجية ، ومع ذلك ، فان الاجسام الكبيرة جداً من المادة قد تبقى غير متجانسة . على سبيل المثال ، قد تكون تعطى مهمة تعيين محتوى الاوكسجين – المذاب (D. O.) في بحيرة ، فان قيمة (D. O.) ستتغير من الساحل الى وسط البحيرة وكذلك مع العمق . وقد يكون هذا التغير جزءاً من الدراسة . وسيتم تحليل عينات من كل منطقة . ومن ناحية اخرى ، اذا اريد الحصول على قيمة وسطية ، يمكن استعمال طريقة مشابهة لتلك المستعملة لصناديق الحبوب ، حيث يتم تحديد كل مقطع من البحيرة (عرضياً ، طولياً ، والعمق) برقم ، وسيحدد مستخرج الارقام – العشوائية اي الاجزاء التي يجب ان تؤخذ منها العينات . تتوفر انابيب بتصاميم خاصة والتي يمكن انزالها الى عمق محدد ومن ثم تفتح لجمع العينة .

خزن العينة : Sample storage

غالباً ما ، يمضي وقت طويل بين جمع وتحليل العينة ، ويجب الاحتراس من تلوث و/ او فقدان المادة المراد تحليلها . ان هذا مهم بصورة خاصة للعينات السائلة التي تم جمعها لتحليل الكميات الضئيلة trace analysis بسبب تفاعلها مع الحاوية . يمكن للعناصر الفلزية الموجودة في الزجاج ان تسحب بوساطة العينة السائلة اثناء الخزن ، وينتج عن ذلك خطأ موجب عند تحليل العناصر الموجودة في هذه العينة السائلة . على سبيل المثال ، بين خزن HCl المركز في حاويات من زجاج البوروسليكات borosilicate glass عند 50°م لمدة 13 يوم زيادة في Na و B قدرها 1000% ، وفي Al و Cu ، و Si قدرها 300% ، وفي Mg قدرها 200% .

حتى المطاط الذي يبدو خاملاً قد يحتوي على شوائب (ينتج بعض المطاط باستعمال محفزات عضوية فلزية) ، التي يمكن ان تضيف كمية اضافية من المادة المراد تحليلها او تحدث تداخلات ، وتؤدي الى اخطاء محددة .

تكون العينات الصلبة عادة ذات مشاكل اقل في الخزن ، ولكن من ناحية اخرى ، قد يحدث تلوث بسهولة اثناء جمع العينة .

لقد تمت الاشارة اعلاه الى ان العينات الفلزية التي يتم جمعها بالحفر يجب ان لا تجرى بالماء او الزيت او الشحوم . فاذا كان الفلز صلباً بصورة كافية ، فانه قد يؤدي ايضاً الى تآكل اداة الحفر ، والذي يمكن ان ينتج شوائباً . ان عينات الخامات او المعادن التي يجب ان تختزل في حجم الجسيمات بالسحق و/ او بالمطحنة الكروية قد تتلوث بطرائق العمل هذه .

ان التفاعل الاخر مع حاوية العينة هو احتمالية امتصاص المادة المراد تحليلها الى داخل و/ او امدصاصها على جدران الحاوية ، وبهذه الطريقة يحدث فقدان الزئبق وبقية المواد البيئية المهمة المراد تحليلها اثناء الخزن .

لايحدد التفاعل مع الحاوية بالنسبة للمكونات الضئيلة ، وتبين محاليل NH_4OH 30% المخزونة عند 63°م لمدة 7 ايام في قناني بوليثين بسمك 1 ملم فقدان 27% (نسبة خطأ مئوية) بسبب الانتشار خلال المطاط .

اثناء الخزن ، قد تحدث ايضاً تفاعلات كيميائية ، والتي يمكن ان تغير هيئة المادة المراد تحليلها . على سبيل المثال ، يمكن ان يتأكسد SO_2 في الهواء الى SO_3 بوساطة O_2 ، وقد تتحول مختلف اصناف الفوسفات في الماء الى اصناف اخرى ، ويكون الاوكسجين المذاب حساساً جداً للتغير اثناء الخزن . ولتقليل معدل هذا النوع من التفاعلات ، توصي العديد من طرائق العمل الى الخزن عند 4°م ، وفي بعض الاحيان ، قد تضاف مواد حافظة .

المعالجات الاولية للعينة : Sample pretreatment

بعد ان يتم جمع العينة وارسالها الى المختبر ، قد تحتاج الى معالجة اضافية قبل ان يجري عليها التحليل . وهذا صحيح لاسيما للعينات الصلبة ، والتي عادة ماتذاب اولا وحتى عندما لاتتطلب التقنية لاذابة (مطيافية الانبعاث او فلورة اشعة - x) ، فيجب سحق العينة الى مسحوق ناعم ومزجها بصورة جيدة للتأكد من تجانسها .

إن الكواشف الشائعة لاذابة العينات الصلبة هي الحوامض المعدنية HCl ، HNO_3 ، H_2SO_4 ، $HClO_4$ ، و HF .

إن حامض الهيدروكلوريك ، حامض قوي ومفيد لاذابة اكاسيد الفلز ومعادن الكاربونات وفضلا عن ذلك اذابة الفلزات التي لها جهود اختزال اوطئ من الهيدروجين وحامض النتريك قوي مثل HCl ولكن بالاضافة الى ذلك مؤكسد في طبيعته وهكذا فإن له الامكانية على اذابة الفلزات التي لها جهود اختزال اعلى من الهيدروجين ، مثل Cu و Ag . إن مزيج من HCl و HNO_3 (1 : 3) ، يعرف بالماء الملكي aqua regia ، ويعد فعال لاسيما لاذابة الفلزات النبيلة مثل الذهب . في الحقيقة يمكن لجميع العناصر ان تذوب في HNO_3 المركز الحار عدا Al و Cr ، حيث ان مشكلة Al و Cr هي انهما يكونان طبقة رقيقة من الاوكسيد على السطح والتي تقلل فعالية الفلز تجاه المزيد من تأثير الحامض : إن حامض الكبريتيك المركز الحار مفيد لتحليل واذابة العينات العضوية ، بالاضافة لبعض عينات الفلز . ويكون حامض البيركلوريك المركز الحار فعال جدا عند استعماله ككاشف مؤكسد حامضي ، ويجب تناوله بحذر بسبب امكانية انفجار عند ملامسته مع مادة عضوية او عينات لاعضوية سهلة الاكسدة . ويجب تناول الكواشف المركزة فقط في غرف خاصة لطرد الغازات . لايعتبر حامض الهيدروفلوريك حامضا قويا بدلالة ثابت تفككه الحامضي ، ولكن يمكنه تحليل العديد من العينات المقاومة للهجوم من قبل حوامض اخرى . ويحلل الـ HF على الاخص معادن السليكات وذلك بتكوين SiF_4 المتطاير .

تكون العناصر الفلزية ايضا معقدات الفلورو المستقرة ، التي تساعد على الاذابة وفي الحقيقة قد يكون ضروريا تحطيم معقدات الفلور وبعد ان تتم الاذابة وقبل ان نستمر بالتحليل ويتم ذلك باضافة H_2SO_4 (او $HClO_4$) والتسخين لطرد HF

تحذير: حتى الكميات الضئيلة من HF تسبب حروقا مؤلمة خطيرة عند ملامستها مع الجلد .

إن بعض المعادن الشائعة مثل السليكات لاتهاجم بسهولة بالكواشف الحامضية او القاعدية (يتم تجنب HF إن امكن ولايمكن ان يستعمل اذا اريد تحليل محتوى في العينة)، وتجري الاذابة بتقنية الصهر. تطحن العينة الى مسحوق ناعم، وتخرج مع كمية كبيرة (10 مرات من وزن العينة) من كاشف مساعد على الصهر flux وتسخن لحين ذوبان الكاشف المساعد على الصهر. يكون الملح المنصهر الناتج مذيبا فعالا وخلال عملية الصهر يجب الحذر من فقدان العينة اثناء تحرر الماء والغازات الاخرى. إن الزمن النموذجي اللازم هو بضع دقائق، ولكن احيانا نحتاج الى وقت اطول، وعندما تتم عمليتي التحلل والاذابة، يظهر المنصهر بشكل رائق. تتضمن الكواشف النموذجية المساعدة على الصهر على Na_2CO_3 ، NaOH ، او KOH ، Na_2O ، $K_2S_2O_7$ ، و B_2O_3 تكون المادة المساعدة على الصهر فعالة بحيث قد يكون من الصعب اختيار مادة خاملة للبودقة، وتستعمل بصورة شائعة بودقات البلاتين على الرغم من ارتفاع ثمنها، مع امكانية استعمال بودقات النيكل في بعض الحالات.

هناك خطوة معالجة اولية اخرى غالبا، تستعمل للعينات الصلبة هي التجفيف والتخلص من الرطوبة. وتجري معظم تحليلات الطلبة بعينات جافة، وتخصيص ظروف تجفيف مناسبة ومع ذلك فإن السؤال هل نجفف او لا نجفف يعد امر معتمدا عندما يتضمن العمل عينة صحيحة بمعنى الكلمة وان السبب الرئيسي للتجفيف قبل وزن العينة هو لغرض الحصول على نتيجة متطابقة. عند عدم تجفيف العينة فانها تفقد الرطوبة بصورة مستمرة الى محيط مختبر التحليلية، وستزداد قيمة المادة غير المتطايرة في كل عملية تعيين لاحقة. ويمكن ان يكون التأثير لنسب مئوية عده عند تحليل غذاء او نبات او عينات كيمياء حياتية رطبة. ومن ناحية اخرى، ربما ترغب في معرفة محتوى النيكوتين في التبغ الاصلي عند الاستلام، وليست المادة المجففة. في بعض الاحيان تنجز ذلك بوزن العينة عند استلامها ويعين فقدان الوزن اثناء التجفيف؛ وبعد ذلك يمكن تصحيح التركيب المعين كما في حالة الاستلام. على سبيل المثال، اذا فقدت عينة التبغ 8% اثناء التجفيف واحتوى التبغ المجفف على 1.65% نيكوتين، فإن التبغ الاصلي عند الاستلام يحتوي على $\frac{1.65}{1.08}$ = 1.53 % نيكوتين. وبوضوح فقد تعتمد القيمة عند الاستلام على تاريخ العينة (كم مضى على قطعه، ظروف الخزن، ظروف النقل الى المختبر، وهكذا). إن نتائج

المواد المجففة في الهواء التي يستشهد بها تمثل حل وسط بين «اساس جاف» و«اساس عند الاستلام» ويسمح للعينة بالتوازن مع محيط المختبر قبل ان توزن وهذه التقنية مفيدة للمواد التي تكون غير متميعة كثيرا.

هناك مشكلة اخرى يمكن ان تجابه عند تجفيف العينات، هي انها يمكن ان تتحلل او تتبخر عند درجة الحرارة المطلوبة لازالة الرطوبة، وعلى الرغم من ان ظروف التجفيف النموذجية هي عدة ساعات عند 110 الى 120°م، فإن بعض العينات تحمل الماء بتشبث لغاية 1000°م. تتضمن العينات الشائعة التي لايمكن ان تسخن الى درجات حرارة عالية، الكاربونات التي قد تعطي CO_2، و As_2O_3 التي تعتبر متطايرة، ومركبات الحديد II والتي يمكن ان تتأكسد الى الحديد III. في بعض الاحيان يكون من الضروري ازالة الماء الممدص بدون ازالة ماء التميؤ وقد ينصح بدورة تجفيف هادئة، على سبيل المثال 30دقيقة عند 80°م، وفي مثل هذه الحالات (وللامثلة انظر طريقة العمل 3-16، لتحضير محلول EDTA القياسي).

طريقة العمل 1-4 : اخذ العينة : Sampling

اساسيات : لقد صممت هذه كتجربة صفية، يتم فيها تحليل مزيج بصورة مباشرة بوساطة العديد من الطلبة ، بينما يطحن مزيج مماثل بحذر الى مسحوق ناعم ، ثم يجمع على شكل مخروط، ثم يقسم الى ارباع قبل ان يحلل بوساطة العديد من الطلبة. يقارن الانحراف القياسي للمجموعة الاولى مع الانحراف القياسي للمجموعة الثانية (ملاحظة 1).

يمكن استعمال اي مزيج مناسب تكون احدى مكوناته سهلة التحليل بينما يكون المكون الثاني خاملا (ملاحظة 2). والمثال المعطي في مايأتي يستعمل مزيج من $K_2Cr_2O_7$ البرتقالي و NaCl الابيض (ملح المائدة). ويمكن اجراء تحليل محتوى $Cr_2O_7^{2-}$

بوساطة التقنية الحجمية او ببساطة اكثر بوساطة امتصاص الطيف الضوئي Spectrophotometry (ملاحظة 3)، كما مبين في ماياتي، حيث يسجل الامتصاص لكل غرام من العينة كمقياس لمحتوى $K_2Cr_2O_7$ في المزيج.

توجيهات : المزيج A (ملاحظة 4) : يجمع الطلاب المختارون لهذا المزيج 0.2 غمّ تقريبا في قنينة وزن من اية نقطة من كومة العينة، ويتم وزن القنينة الوزن زائدا العينة لغاية ± 0.1 غم، ثم ينقل 0.1 غم تقريبا الى دورق حجمي سعة100 - مللتر، ثم يعاد وزن قنينة الوزن لتعيين وزن العينة المضبوط. تذاب العينة باضافة حوالي 50 مللتر من H_2O ، وبعد ان تتم الاذابة، يملأ الدورق الحجمي الى العلامة، ثم يرج الدورق بصورة جيدة للتأكد من التجانس.

يستعمل قسم من المحلول لشطف خلية المطياف الضوئي، وثم تملأ بالمحلول، وتقاس الامتصاصية عند 440 نانومتر، باستعمال الماء كمحلول مقارن blank (ملاحظة 5). يسجل محتوى $K_2Cr_2O_7$ بدلالة الامتصاصية لكل غم من العينة.

المزيج B (ملاحظة 4) : يشترك الطلاب المختارون لهذا المزيج في طحن ومزج المزيج والجمع على شكل مخروط والتقسيم الى ارباع كما هو مبين في الشكل 1-18 ، يمكن اجراء عملية الطحن في مطحنة كروية اذا كانت متوفرة او بالهاون ومدقة الهاون. وبعد ان يتم تحويل المزيج الى مسحوق بصورة تامة يمزج ويجمع كل طالب 0.2 غم تقريبا في قنينة وزن ويستمر بالعمل كما في المزيج A المذكور اعلاه.

تسجل النتائج لمجموعتي الصف، ثم يحسب الانحراف القياسي لكل مزيج. يتضمن الانحراف القياسي للمزيج A عدم التجانس في العينة زائدا عدم الثقة في طريقة القياس. وهذا يعني ،

$$S_A^2 = S_{A\,\text{مزيج}}^2 + S_{\text{القياسي}}^2$$

ان الانحراف القياسي للمزيج B هو بصورة عامة يعود لعدم الثقة في طريقة عمل القياسات زائدا اي عدم تجانس متبقي من المزيج ، وهذا يعني ،

القياسي $S^2 \simeq$ القياسى $S^2 +$ مزيج $S_B^2 = S_B^2$

ولهذا $S_{mix}^2 \simeq S_A^2 - S_B^2$

ملاحظات

1. صممت هذه التجربة لبداية الفصل الدراسي لمساعدة الطلبة لكسب الألفة في الوزن والدوارق الحجمية واخذ قياسات كمية واستعمال دفتر الملاحظات ، والتحليل الاحصائي ، وكذلك الفكرة الاساسية لاخذ العينة .

2. لقد وصفت تجربة مماثلة من قبل B-Kratochril, R.S.Reid and W.E.Harris,"Sampling Error in aparticulateMixture", Journal of Education, 57: 518 1980. باستعمال خلائط فثالات البوتاسيوم الحامضية KHP وسكروز. ولهذه التجربة فائدة هي ان كثافة المكونين متساوية تقريبا ولكن تحتاج الى تسحيح حامض– قاعدة لل KHP للتقدير.

يمكن ان توضح هذه التجربة لاحقا في الفصل الدراسي وذلك بالاقتران مع تجربة اخرى تستعمل ناتج استهلاكي. وإن تجارب تقدير اليود في الملح والفوسفات في مساحيق الغسيل او ال Mn و Fe في غذاء الحيوانات جميعها مناسبة لتعيين عدم تجانس العينة .

3. إن العديد من الطلبة في هذه المرحلة لا يألفون المطيافية الضوئية ، ولكن فكرة قياس شدة اللون لن تكون صعبة التقبيل.

4. هنالك تركيب مناسب للخلائط A و B هو 1:1 بوزن $K_2Cr_2O_7$ و NaCl . وإن ملح المائدة هو مادة مجففة ملائمة وذلك لانها غير مكلفة ، ومادة غير متكتلة . ويوصي بتحضير كلا المزيجين بنفس التركيب .

5. تعتمد التوجيهات لقياس الامتصاصية على جهاز المطياف الضوئي المستعمل. انظر الفصل 4 من هذا الكتاب لطريقة استعمال جهاز Bausch and Lomb spectronic 20

8-1 : السلامة المختبرية : Laboratory safety

إن التقنية المختبرية الآمنة شيء اساسي كالتقنية المختبرية الدقيقة . ولسوء الحظ فقد يعطي المختبر الدراسي للمرحلة الجامعية الذي تجري فيه التجارب لمرات عدة اهتمام اقل لتحذيرات السلامة من تلك التي تعطى لمختبرات البحوث التي تجرب فيها تفاعلات كيمياوية جديدة وتحلل فيها مركبات كيمياوية جديدة . ومع ذلك يجب ان تكون الممارسة الآمنة جزء من كل مختبر وتكون بالادراك والموقف المشترك لكل من الطلبة والمدرس . ولايصلح هذا الجزء القصير [2] ككتيب صغير للسلامة ولكن كنقطة بداية لتطوير تقنية السلامة في مختبر التحليلية . لايمكن الافتراض بان التحذيرات جميعها ضرورية ومقاييس الحذر موجودة هنا لذلك يجب ان يتشاور الطلبة مع مدرسهم فيما يخص محاذير السلامة الصحيحة لكل تجربة .

يمكن درج العديد من قوانين السلامة ولكنها تصبح مفيدة فقط في حال اتباعها ودعمها وفيما يأتي بعض قوانين السلامة المقترحة :

1. اتبع تعليمات السلامة جميعها بحذر .
2. اختبر وتعلم بصورة اكيدة موقع واستعمال تسهيلات السلامة ، مثل مطفاءة النار ، حمامات ، قناني غسول – العين والمخارج .
3. تأكد من توفر تجهيزات السلامة الضرورية بسهولة وكونها في حالة صالحة للاستعمال .

---

(2) لقد اخذت الكثير من هذه المواد بموافقة من .Safty in Academic Chemistry Laboratories, 3rd ed (Washington: American Chemicl Society Committee on Chemical Safty, 1979

4. يجب ان تألف محاذير السلامة وطرق عمل الطوارئ قبل استلام اي عمل مختبري.
5. قبل بدء اية تجربة ، يجب ان تألف طريقة العمليات وجميع المخاطر الكامنة التي تتضمنها.
6. استعمل واقية العين في جميع الاوقات في المختبر وفي مكان خزن وتناول الكيميائيات..
7. لاتسمح بالمزاح والتهريج في المختبر.
8. استعمل المواد فقط عند معرفتك قابلية التهابها وفعاليتها وقابلية اتلافها لغيرها وسميتها.
9. لاتحاول اجراء تجارب غير مقررة.
10. لاتستعمل المختبر كمكان للاكل والشرب ، او التدخين..
11. البس احذية في المختبر.
12. قيد واحجز الشعر الطويل والملابس الفضفاضة عند وجودك في المختبر.
13. لاتملأ الماصات بالسحب بالفم.
14. لاتقوم بعمل تجريبي في المختبر لوحدك او، على الاقل ، بدون شخص آخر ضمن مجال استدعاء سهل.

تسجيل الحوادث الطارئة : Accident Reporting

يجب ان تسجل الحوادث الطارئة جميعها ، ويجب اعداد تقرير مكتوب بشكل رسمي لجميع الحوادث الطارئة والتي تسبب الخسائر للغير او حتى الجروح البسيطة ومثل هذه التقارير لاتحتاج اليها فقط لاغراض التامين بل لتنبيه المسؤولين عن ظروف عدم السلامة السائدة في المختبر. ويجب ان لاتتضمن فقط الحقائق الاساسية عن الحادث بل ايضا الاسباب المحتملة والتوصيات لمنع حدوث ذلك مستقبلا.

حماية العين : Eye protection

إن حماية العين هي من بين اهم محاذير السلامة التي يجب ان تتخذ في المختبر ولايمكن التأكيد عليها بقوة كبيرة. وبالاعتماد على الفصل الدراسي والتجربة المصممة، قد تكون هناك حاجة لنظارات واقية ونظارات شمسية، او واقية الوجه. وفي الكيمياء التحليلية، يكون اعظم خطر من معظم التجارب هو تناثر الكيمياويات على شكل قطرات على الوجه، وان فرض النظارات قد يكون كاف لهذا النوع من الخطر، ولكن يجب منع العدسات اللاصقة حتى عند ارتداء واقية العين ان معالجة الاسعاف الاولي الاساسية للكيمياويات التي تصل العين هي الغسل الفوري (يوصي بـ دقيقة على الاقل)، ولهذا السبب، تكون حاويات غسول العين المستعملة للطوارئ ضرورية، ولكنها لاتعوض عن واقية العين.

الكيمياويات : Chemicals

إن معظم الكيميائيات ضارة لدرجة معينة، ويجب على الطلبة تجنب الاتصال المباشر باية مادة كيمياوية، والمواد التي تعتبر اليوم «أمينة» قد نجد لها في المستقبل وضع له بعض الخطورة على الشخص المستعمل. حتى الكيمياويات الشائعة، مثل الجلاتين، قد تكون غالبا مسببة للحساسية، وتؤدي الى افراط في حساسية الجلد. يكون وقت الملامسة مهما بحيث، يجب تنظيف المادة الكيمياوية حال ملامستها الجلد مباشرة وبصورة تامة، ولتكون سالما، نوصي بغسل الوجه، السواعد، والايدي عند نهاية كل فترة مختبرية.

بعض الكيمياويات الشائعة تكون مواد مسرطنة carcinogenic ويجب ان نتجنبها، قدر الامكان، او يتم حملها بحذر. لقد نشرت ادارة الصحة والسلامة المهنية (The occupational Safty and heath administration (OSHA) قوائما بالمواد المسرطنة المعروفة والمتوقعة وقوانين لاستعمالها، وتناولها، والتخلص منها. ويتم تداول ثلاثة مواد كيمياوية من هذه القائمة في مختبر التحليلية هي الزرنيخ، الاسبيست، البنزين. تعرف العديد من الكيمياويات الشائعة الاخرى او يتوقع بانها تراتوجينية tetratogens (المواد التي تعمل اثناء الحمل على احداث خلل في الجنين، الجنين المتكامل، او الذرية) وهي مدونة في «سجل التأثيرات السمية للمواد الكيميائية Registry of toxic effect of

chemical substances الذي يصدر سنويا بوساطة المعهد القومي للسلامة والصحة المهنية Natior.l lnstitute for occupational Safty and health .

لقد ادرجت بعض الامثلة للكيمياويات الخطرة المستعملة بصورة شائعة في الجدول. 1 — 4 ويجب ان يدرك الطلبة بان المزج غير المقرر يحدث غالبا عند محاولة التخلص من الكيمياويات بصورة غير صحيحة. وبعض الامثلة للكيمياويات التي يجب تجنب استعمالها مع مواد كيميائية اخرى معطاة في الجدول1 — 5

وقد تبين، بعد قراءة هذا الجزء، بان المختبر خطر جدا للطلبة، ومع ذلك، يجب التذكر بانه من المحتمل ان تكون كل تجربة تجريها خلال هذا الفصل الدراسي قد انجزت من قبل الوف الطلبة قبلك وبدون حوادث مؤسفة. وفي السنوات القليلة الماضية، ركزت زيادة الادراك للسلامة المختبرية ، اهتماما اكثر على هذه الناحية للتدريب في الكيمياء. ولايعني هذا الاهتمام تخويف الطلبة والمدرسين ولكن مساعدتهم لتجنب الحوادث المؤسفة التي افسدت في الماضي الخبرة المختبرية لبعض الطلبة.

الجدول 1 — 4 الكيميائيات الخطرة الشائعة الموجودة في مختبرات التحليلية

البنزين	: يعتبر البنزين ضمن المجموعة 1 من المسرطنات من قبل OSHA ويجب ان لايستعمل كمذيب بدون تفويض خاص. ويحدث تسمم مزمن، ويمكن ان يمتص البنزين بسهولة من قبل الجلد. كذلك يعد قابلا للاشتعال ولذلك يجب تناوله والتخلص منه بحذر شديد. وكلما كان ممكنا، يجب استعمال التولوين بدلا من البنزين.
رابع كلوريد الكاربون	: ان CCl_4 هو مذيب اخر خطر وشائع الاستعمال، ويجب ان نحاول الحذر لتجنب التعرض للسائل وابخرته الى اقل حد. ومثل البنزين، يمكن ان يمتص بسهولة من قبل الجلد. يمكن للتراكيز العالية في الهواء ان تؤدي بسهولة الى الموت الناتج عن الاخفاق في التنفس، وان التعرض الاقل يمكن ان

يؤدي الى تلف الكلية والكبد. وعلى الرغم من امكانية الاستعاضة في بعض الاحيان بهيدروكاربونات مكلورة، مثل ثنائي كلورو ميثان عوضا عن CCl_4 ، فيجب ان نلاحظ بان الهيدروكاربونات- المكلورة جميعها قد وجدت بصورة اساسية سامة لدرجة معينة.

حامض البيركلوريك : $HClO_4$ هو عامل مؤكسد قوي، وقد يتفاعل مع عوامل مختزلة وعضوية مولدا انفجار. يوصي الان بانه يجب استعمال الحامض المركز في غرفة مغلقة لطرد الغازات ومصنوعة فقط من مادة غير قابلة للاشتعال.

ويجب ان تهضم المواد العضوية بحامض النتريك قبل اضافة حامض البيركلوريك. ولاتسخن $HClO_4$ مع H_2SO_4 ابداً وذلك لان عملية سحب الماء قد تؤدي الى تكوين حامض البيركلوريك اللامائي. تعتبر استرات البيركاورات متفجرة كالنتروكليسرين.

فلوريد الهيدروجين يعتبر HF خطر بصورة جدية لان كل من غازه ومحلوله سام ويمتص بسرعة من خلال الجلد وينزل عميقا الى انسجة الجسم محدثا الاما وحروقا موجعة لفترة طويلة والتي تشفى ببطئ.

وقد لايشعر بملامسة المحاليل ذوات التركيز الاقل لعدة ساعات. وعند العلم او التوقع بالملامسة مع HF ، ازل اللباس الملوث في الحال ثم اغسل بصورة مستمرة بماء بارد لحين زوال اي لون ابيض من الانسجة. وفي جميع حالات الملامسة مع HF ، احصل على مساعدة طبية.

المصدر: اخذت المعلومات من [Safty in Academic Chemistry Laboratories, 3rd ed. (Washington: American Chemical Society, Committee on Chemical Safty, 1979)].

الجدول 1 – 5 امثلة للكيمياويات التي لايجوز استعمالها مع مواد اخرى

الكيمياويات	تجنب استعمالها مع
حامض الخليك	: حامض الكروميك ، حامض النتريك ، المركبات الهيدروكسيلية ، الكلايكول ، حامض البير كلوريك ، البيروكسيدات ، البرمنكنات
الفلزات القلوية مثل المغنيسيوم والصوديوم والبوتاسيوم	: الماء ، رابع كلوريد الكاربون (او الهيدروكاربونات المكلورة الاخرى ثاني اوكسيد الكاربون الخارج
الاسيتون	: خلائط حامض النتريك والكبريتيك المركزين
الامونيا غير المائية	: الزئبق (على سبيل المثال في المانومترات) الهالوجينات، هيبوكلوريد الكالسيوم ، حامض الهيدروفلوريك (غير مائي).
نترات الامونيوم	: الحوامض ، مساحيق الفلزات ، السوائل الملتهبة ، الكلورات ، النتريتات ، الكبريت.
اوكسيد الكالسيوم	: الماء
الكاربونات ، الكلورات المنشطة	: هيبو كلوريد الكالسيوم ، جميع العوامل المؤكسدة ، املاح الامونيوم ، الحوامض ، مساحيق الفلزات ، الكبريت ، المواد العضوية او القابلة للاشتعال المقسمة بشكل ناعم.
حامض الكروميك	: حامض الخليك ، الكافور، الكلايكول ، التربنتين ، الكحول ، السوائل الملتهبة.
السوائل الملتهبة	: نترات الامونيوم ، حامض الكروميك ، بيروكسيد الهيدروجين ، حامض النتريك ، بيروكسيد الصوديوم ، الهالوجينات

الهيدروكاربونات (البيوتان ، البروبان ، البنزين،الكازولين ، التربنتين ، الخ)	: الفلور، الكلور، البروم ، حامض الكروميك ، بيروكسيد الصوديوم
بيروكسيد الهيدروجين	: النحاس ، الكروم ، الحديد ، اغلب الفلزات او املاحها ، الكحولات ، الاسيتون ، المواد العضوية ، الانيلين ، النتروميثان ، السوائل الملتهبة ، المواد القابلة للاشتعال .
الزئبق	: الاستلين ، حامض الفولمينك Fluminic acid ، الامونيا .
حامض النتريك	: حامض الخليك ، الانلين ، حامض الكروميك ، حامض الهيدروسيانيد ، كبريتيد الهيدروجين ، السوائل الملتهبة ، الغازات الملتهبة .
حامض البيركلوريك	: انهيدريد الخليك ، الكحول ، الورق ، الخشب ، الشحوم ، الزيوت ، الامينات العضوية او مانعات الاكسدة .
كلورات البوتاسيوم	: حامض الكبريتيك والحوامض الاخرى
برمنكنات البوتاسيوم	: الكليسيرول ، اثيلين كلايكول ، البنزالديهايد ، اي حامض اخر.
حامض الكبريتيك	: كلورات البوتاسيوم ، بيركلورات البوتاسيوم ، برمنكنات البوتاسيوم (او مركبات لفلزات خفيفة مشابهة ، مثل الصوديوم ، الليثيوم)

المصدر: اخذت المعلومات من [Safty in Academic Chemistry Laboratories, 3rd ed. (Washington: American Chemical Society, Committee on Chemical Safty, 1979)].

المقالات التي تصف الطرائق التحليلية او تطبيقاتها

Articles Describing Analytical methods or applications

Cali, J.P., "The NBS Standard References Materials Programs," *Analytical Chemistry*, *48*:802A (1976).

Horwitz, W., "Good Laboratory Practices in Analytical Chemistry," *Analytical Chemistry*, *50*:521A (1978).

Kratochvil, B., and J.K. Taylor, "Sampling for Chemical Analysis," *Analytical Chemistry*, *53*:924A (1981).

Meloan, C.E., "Filtering Technique," *Journal of Chemical Education*, *58*:73 (1981).

Schoonover, R.M., R.S. Davis, and V.E. Bower, "Mass Measurement at the National Bureau of Standards" *Science*, *207*:1347 (1980).

Stock, J.T., "Weighed in the Balance," *Analytical Chemistry*, *45*:974A (1973).

Zief, M.A., "Chemical Purebreds," *Industrial Research*, *13*:36 (April, 1971).

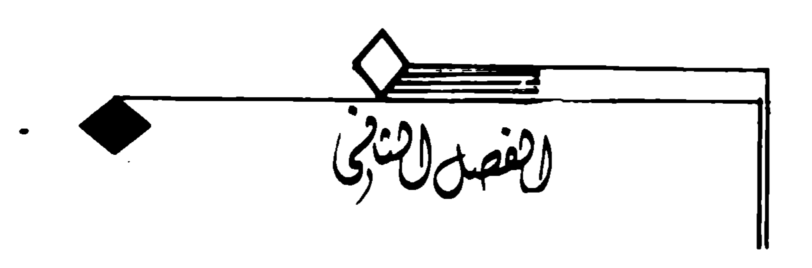
الكتب المرجعية

Reference books

Reagents Chemicals, 6th ed., Washington: American Chemical Society, 1981.

Richardson, J.H., and R.V. Peterson, eds., *Systematic Materials Analysis*, vol. 1. New York: Academic Press, Inc., 1974.

Safety in Academic Chemistry Laboratories. Washington: American Chemical Society, 1979.



Gravimetric Procedures : طرق العمل الوزنية

طريقة العمل 2–1 تعيين الكلوريد في عينة ذائبة

DETERMINATION OF CHLORLDE IN A SOLUBLE SAMPLE

اساسيات : يمكن ايجاد محتوى الكلوريد في عينة بتحويله الى مركب غير ذائب نسبياً AgCl ، حسب المعادلة

$$Cl^- + Ag^+ \rightleftarrows AgCl(s) \qquad ...(1-2)$$

لقد تمت مناقشة عملية الترسيب بصورة مفصلة في الفصل 5 و 6 من الكتاب النظري ، وقد اشير هناك الى انه توجد حاجة لوجود زيادة قليلة من Ag^+ لتقليل ذوبانية الكلوريد الى قيمة مقبولة ، وان عملية الهضم digestion مطلوبة لزيادة حجم البلورة ، وتوجد حاجة للغسل والتجفيف لتحويل AgCl الى هيئة وزنية موثوقة .

وبما انه يمكن اجراء عملية التجفيف عند110°م، فان بودقات الترشيح تعتبر ملائمة ومناسبة للترشيح . يجب ان تصل بودقات الترشيح الى وزن ثابت عند تجفيفها الى110°م قبل اجراء الترشيح .

تذاب العينة القابلة للذوبان في الماء ، ويحمض قليلا لمنع ترسيب املاح الفضة للحوامض الضعيفة(Ag_2O، Ag_2CO_3) . وتضاف نترات الفضة ببطئ ككاشف مرسب

لزيادة الموضعية الكبيرة ، التي تشجع الترسيب المشارك coprecipitation. تضاف زيادة قليلة ، ولكن يتجنب اضافة زيادة كبيرة لانها تشجع كثيرا الترسيب المشارك.

ان راسب AgCl يّعد غروي في طبيعته ، ويمر بسهولة خلال معظم المرشحات اذا حاولنا اجراء الترشيح في الحال. وفضلا عن ذلك ، تسمح المساحة السطحية الكبيرة بامدصاص سطحي ملحوظ ، لذلك ، يخثر الراسب بالتسخين ويسمح له بالهضم. بعد ذلك يرشح الـ AgCl ويغسل بالماء المحتوي على كمية قليلة من HNO_3 لمنع عملية الشبغرة peptization.

يجفف راسب AgCl الى وزن ثابت عند 110مْ ، وتحسب النسبة المئوية للكلوريد في العينة. بالرغم من كون AgCl النقي ابيض ، فان الراسب المجفف عادة يكون ذو لون بنفسجي تقريبا نتيجة للتفكك الضوئي.

$$AgCl \xrightarrow{h\nu} Ag(s) + \frac{1}{2} Cl_2$$

ويكون عنصر الفضة مسؤولا عن اللون. يحدث التفاعل بسرعة في ضوء الشمس عندما يكون AgCl رطبا ، لذلك يجب ان يحفظ الراسب في الظلام بقدر الامكان – على الاقل لحين ان يجف – خصوصا عند وجود شبابيك في المختبر. وبحذر معقول يصبح الخطاء صغير (> 0.1%). تشير المعادلة 2–2 الى خطأ سالب في التعيين بسبب فقدان الـ Cl_2. ومع ذلك فاذا حدث التفكك الضوئي بوجود زيادة من Ag^+ (في محلول الترسيب) ، فان Cl_2 المتحرر سيذوب، ولايتكافىء (المعادلة 2–3)، ثم يرسب مزيدا من AgCl (المعادلة 2–4) ، ويؤدي الى خطاء موجب في التعيين.

$$3Cl_2(aq) + 9H_2O \rightleftarrows 5Cl^- + ClO_3^- + 6H_2O \qquad ...(3-2)$$

$$5Cl^- + 5Ag^+ \rightleftarrows 5AgCl(s)$$

وبوضوح ، يجب ان تكون بقية الايونات السالبة التي تكون املاحا غير ذائبة للفضة غير موجودة ، والا فانها سوف تتداخل. ويمكن ان تستعمل التوجيهات المعطاة ايضا لعملية تعيين البروميد.

التوجيهات : اوصل ثلاث او اربع (ملاحظة 1) بودقات ترشيح نظيفة مصنوعة من فتات – الزجاج ، الى وزن ثابت وذلك بالتجفيف الى حوالي 110°م.جفف المادة المجهولة ايضا في قنينة وزن لمدة 1 الى 2 ساعة عند 110 الى 120°م (ملاحظة 2) ، ثم برد واخزن بودقات الترشيح وقناني الوزن في المجفف.

زن ثلاث الى اربع عينات ذات حجم مناسب (ملاحظة 3) لغاية ± 0.1 ملغم ، ثم انقلها الى بيكرات سعة 400– مللتر لاستعمالها كاواني ترسيب . اذب العينات في حوالي 200 مللتر من H_2O المقطر، ثم اضف 5 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 . ثم اضف محلول 5%$AgNO_3$ مع التحريك لغاية بداية تخثر الراسب ، الذي يشير الى نقطة التكافؤ ثم اضف 3 الى 5 مللتر زيادة . سخن الى قرب الغليان ، ثم ابقي الراسب عند هذه الدرجة الحرارية لمدة 10 الى 15 دقيقة لهضم الراسب ، ثم افحص للتاكد من اتمام الترسيب باضافة بضع قطرات من محلول $AgNO_3$ الى السائل العائم. فعند ظهور مزيد من AgCl ، استمر بالاضافة لحين توقف تكون الراسب ، واستمر بعملية الهضم بالخزن في مكان مظلم حتى اليوم التالي (ملاحظة 4).

وباتباع طريقة العمل الموصوفة للترشيح (الفصل 1 من هذا الكتاب) ، اسكب المحلول العائم اولا خلال بودقة الترشيح الموزونة . ثم اغسل الراسب في البيكر عدة مرات بال H_2O المحتوى على 1 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 الموجود في قنينة الغسل.

اسكب ماء الغسيل الى بودقة الترشيح ، وانقل الراسب الى نفس البودقة ، باستعمال قضيب زجاجي ذي نهاية مطاطية لازالة اية جسيمات من AgCl قد تكون عالقة على جدران البيكر، ثم اغسل الراسب في بودقة الترشيح لحين التخلص من Ag^+ الزائدة (ملاحظة 5).

جفف عند110°م لمدة 1 او 2 ساعة ، وبرد في مجفف ثم زن فورا. افحص للتاكد من ثبوت الوزن وذلك بالتجفيف لمدة ساعة اضافية ثم اعادة الوزن ، كرر العملية لحين ان يصبح التغير في الوزن < 0.3 ملغم. سجل النسبة المئوية الوزنية للكلوريد في العينة.

ملاحظات :

1. تحتاج على الاقل الى ثلاثة قياسات مكررة للحصول على فاصلة ثقة 95% confidence internal (انظر الفقرة 2-5 من الكتاب النظري). وبما ان هذه غالبا ماتكون اول تجربة، فمن الحكمة اجراء تحليل عينة اضافية (اربعة قياسات مكررة) وذلك لاهمال احدى النتائج.
2. يجب تجفيف بعض عينات الكلوريد القابلة للذوبان عند درجات حرارية اعلى، ولمدة اطول لازالة الرطوبة جميعها (انظر المرشد).
3. يعتمد الحجم الملائم على النسبة المئوية للكلوريد. تحتوي العينات النموذجية على ~ 50% Cl، والعينة المقبولة هي 0.4 غم، هذا يعني انها تحتوي على حوالي 0.2 غم Cl^-، والذي ينتج راسب وزنه حوالي 0.8 غم.
4. اذا وجب اجراء الترشيح في اليوم نفسه، فان فترة هضم من 1 الى 2 ساعة اثناء تبريد المحلول تعد مرضية.
5. اجمع بضع ملترات في انبوبة اختبار، ثم قطرتان من HCl. وتكون عملية الغسل قد تمت عند ملاحظة حدوث تعكير قليل او عند عدم حدوث اي تعكير.

طريقة العمل 2-2 :تعيين النيكل في الفولاذ

DETERMINATION OF NICKEL IN STEEL

اساسيات : يمكن ايجاد محتوى النيكل في الفولاذ بوساطة ترسيب ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل غير الذائب نسبيا حسب المعادلة 2-5

$$Ni^{2+} + 2C_4H_8N_2O_2 + 2H_2O \rightleftarrows Ni(C_4H_7N_2O_2)_2(s) + 2H_3O^+ \quad ...(5-2)$$

كما هو مشار اليه في المعادلة 2-5، تزداد الذوبانية في المحلول الحامضي لذلك تجري عملية الترسيب في محيط قاعدي ضعيف. ان ثنائي مثيل كلايوكسيم ليس كثير الذوبان في H_2O ويضاف كمحلول كحولي، ويجب تجنب اضافة زيادة كبيرة منه لمنع حدوث عمليتي

ترسيب ثنائي مثيل كلايوكسيم، التي تؤدي الى خطاء موجب، واذابة ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل في مذيب كحول- الماء، التي تؤدي الى خطاء سالب.

يستعمل حامض الترتريك لتكوين معقد من الحديد ويمنع التداخل بترسيب اوكسيد الحديد المائي، ويمكن ان يجفف ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل ويستعمل كهيئة وزنية مقبولة مع ذلك وبسبب طبيعته الجزيئية الكبيرة وقابليته على التسلق الى خارج بودقات الترشيح، فانه يمكن تناول كميات قليلة من ثنائي مثيل كلايوكسيم النيكل بنجاح.

توجيهات : اوصل ثلاث بودقات ترشيح نظيفة مصنوعة من فتات- الزجاج الى وزن ثابت بالتجفيف عند 110 م الى 120°م ولايحتاج عينات الفولاذ الى التجفيف، وفي الحقيقة، فقد يحصل تاكسد على السطح تحت ظروف التجفيف. زن العينات الحاوية على حوالي 30 الى 35 ملغم من النيكل (ملاحظة 1) في بيكرات سعة 400- مللتر.

اذب عينات الفولاذ باضافة 50 مللتر من 6 فورمالي HCl مع التسخين، وأضف بحذر 15 مللتر من 6 فورمالي HNO_3، ثم اغلي بلطف لطرد اكاسيد النتروجين. خفف الى ~ 200 مللتر، ثم سخن الى قرب الغليان، أضف 20 مللتر من محلول حامض الترتريك (ملاحظة 2)، ثم عادل المحلول بهيدروكسيد الامونيوم لحين ظهور رائحة الامونيا فوق المحلول، ثم أضف 1 الى 2 مللتر زيادة. ويجب ان يكون المحلول رائقا عند هذه النقطة (ملاحظة 3).

حمض المحلول بالـ HCl ، سخن الى 60 الى80°م، ثم اضف مع التحريك 20 مللتر من 1% محلول ثنائي كلايوكسيم الكحولي. واضف هيدروكسيد الامونيوم المخفف لحين ظهور رائحة الامونيا مرة اخرى، ثم اضف 1 الى 2 مللتر زيادة. ابداء عملية الهضم لمدة 30 الى 60 دقيقة عند درجة الحرارة نفسها، وبرد لمدة ساعة واحدة ثم رشح باستعمال التقنية المذكورة في الفصل 1 من هذا الكتاب. جفف عند 110 الى 120°م لحين الحصول على وزن ثابت، ثم سجل النسبة المئوية لـ Ni في الفولاذ.

ملاحظات :

1. سيتغير وزن العينة مع محتوى النيكل في الفولاذ وللفولاذ النموذجي المحتوى على ~ 10%Ni ، يكون وزن العينة المناسب هو 300 الى 350 ملغم.

2. استعمل 25 غم من حامض الترتريك ، ثم خفف الى 100 مللتر بال H_2O ، ورشح اذا كان المحلول غير رائق .
3. يشير الراسب في هذه المرحلة الى عدم كفاية حامض الترتريك لتكوين معقد مع الحديد بصورة كاملة . حمض ، واضف اليه كمية اخرى من محلول حامض الترتريك ، ثم ارجع الى طريقة العمل باضافة هيدروكسيد الامونيوم .

طريقة العمل 2 – 3 : تقدير القصدير في الصفر
DETERMINATION OF TIN IN BRASS

اساسيات : ان القصدير هو احد العناصر القليلة التي يمكن ترسيبها كاوكسيد مائي من محلول حامضي قوى HNO_3 وهكذا يمكن للصفر ، وهو سبيكة تحتوي بصورة اساسية على النحاس بالاضافة الى كمية قليلة من الرصاص ، والخارصين ، والقصدير ، يذاب الصفر في HNO_3 ثم يتبع ذلك ترسيب اوكسيد القصدير المائي ومن الصعب ترشيح الراسب الجلاتيني ، ولكن تحسن خواصه باضافة عجينة ورقة الترشيح .
يحرق الراسب عند 1000°م لتكوين SnO_2 كهيئة وزنية مناسبة .

توجيهات : اوصل ثلاث بودقات خزفية الى وزن ثابت بحرقها عند 1000°م ، واخزنها في مجفف . زن 0.5 غم من عينات الصفر (ملاحظة 1) ، ثم انقلها الى بيكرات سعة 250– مللتر . غطي كل منها بزجاجة ساعة ، واضف 15 مللتر من HNO_3 المركز ، وبعد ان يتوقف تحرر الغازات ، اغسل الغطاء وجدران البيكر بكمية قليلة من H_2O .

بخر ببطئ (ملاحظة 2) الى ~ 5 مللتر ، وجفف المزيج الى 35 مللتر ، ثم اضف كمية صغيرة من عجينة ورقية (بدون قطع كبيرة) ، ورشح من خلال ورقة ترشيح صغيرة– المسامية ، كما موصوفة هنا في الفصل 1 . اغسل بكمية وافرة من 1% HNO_3 ، ثم انقل كل ورقة ترشيح الى بودقة خزفية موزونة .
فحم ، وحول الى رماد وكما هو مذكور في الفصل 1 . احرق عند 1000°م لحين الوصول الى وزن ثابت ، ثم زن على هيئة SnO_2 ، و سجل النسب المئوية لـ Sn في الصفر.

ملاحظات :

1. لاتجفف عينات الصفر.
2. تجري التبخير بحيث تستغرق هذه الخطوة حوالي ساعة واحدة ، واذا استمر التبخير الى الجفاف ، فيجب اهمال العينة والسبب في هذا هو، ان الراسب ، ولاسيما اذا وصل الى الجفاف ، يحاول الى ترسيب مكونات اخرى ترسيبا مشاركا ، والتي لايمكن التخلص منها عند اضافة الماء..

طريقة العمل 2 – 4 : تقدير الكبريتات في عينة قابلة للذوبان.

DETERMINATION OF SULFATE IN SOLUBLE SAMPLE

أساسيات : يمكن ايجاد محتوى الكبريتات في عينة قابلة للذوبان بترسيب $BaSO_4$ القليل الذوبان وحسب المعادلة 2 – 6 ،

$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} \rightleftarrows BaSO_4\,(s) \qquad ...6-2)$$

كما هو موصوف في الفقرة 6 – 1 من الكتاب النظري ، فان التعيين الوزني الذي يبدو بسيطا مملوء بالمشاكل. ومع ذلك- وباتباع طريقة العمل المعطاة ، تكون النتائج عادة دقيقة بصورة مرضية – على الاقل بتكافؤ الاخطاء.

ان احدى المشاكل في تناول $BaSO_4$ هي عدم وجود مذيب جيد له ، لذلك تصبح عملية الترسيب المزدوجة غير نافعة ، وهذا يعني ايضا انه من الصعب تنظيف بودقات الترشيح ولهذا السبب يوصى باستعمال ورقة الترشيح.

تظهر كبريتات الباريوم تاثيرات الترسيب المشارك بصورة ملحوظة ، ويمكن تقليل هذه التاثيرات (ولكن لايمكن ازالتها كليا) بالترسيب من محلول حار ومخفف.

توجيهات : اوصل ثلاث بودقات خزفية الى وزن ثابت وذلك بالحرق عند 900°م، ثم اخزنها في مجفف. جفف عينة الكبريتات القابلة للذوبان 100°م ، لمدة 1 الى 2 ساعة ، ثم برد

في مجفف. زن عينات بوزن من 0.5 الى 0.7 غم (± 0.1 ملغم) ، ثم انقلها الى بيكرات سعة 400– مللتر. اذب كل منها في 200 مللتر من H_2O زائدا 4 مللتر من 6 فورمالي HCl .

يحضر المحلول المرسب لكل عينة باذابة 1.3 غم من $BaCl_2.2H_2O$ في 100 مللتر من H_2O (ملاحظة 1) . سخن الى قرب الغليان ، ثم اضف الكمية كلها الى محلول العينة الحار اثناء التحريك بشدة .

اجر عملية الهضم بتركها لمدة 1 الى 2 ساعة (ملاحظة 2) . رشح خلال ورقة الترشيح صغيرة المسامات (ملاحظة 3) ، كما هو موصوف هنا في الفصل 1 . اغسل الراسب في البيكر ثلاث مرات بماء حار قبل نقله الى المرشح ، انقل الراسب الى المرشح ، واغسل بماء حار ، ثم انقل ورقة الترشيح الى بودقة خزفية موزونة . فحم الورقة بحذر (الفصل 1) ، ثم حولها الى رماد واحرقها الى وزن ثابت عند 900° م. سجل النسبة المئوية للكبريتات في العينة .

ملاحظات :

1. رشح اذا كان المحلو ل غير رائق
2. من المقبول تركه الى اليوم التالي.
3. يوصى باستعمال ورقة ترشيح نوع واطمان رقم 42(Whatman No. 42 او مكافئاتها .

طريقة العمل 2–5 :تعيين الحديد(ترسيب متجانس) DETERMINATION OF IRON (HOMOGENEOUS PRECIPITATION)

اساسيات : لقد اشير في الفقرة 6 – 1 من الكتاب النظري الى احتمالية ترسيب العديد من ايونات الفلز على هيئة هيدروكسيد (اوكسيد ثنائي) ، ثم حرقها الى الاوكسيد كهيئة وزنية مقبولة . ولكن كون هذه الرواسب جلاتينية بصورة كبيرة يجعلها صعبة الترشيح وتميل الى التلوث بالترسيب المشارك. وان احدى الطرق للتغلب على هذه المشكلة هي الترسيب من محلول متجانس. يمكن زيادة نسبة تركيز الهيدروكسيد في المحلول بصورة بطيئة بوساطة التحليل المائي لليوريا (المعادلة 2–7)

$$NH_2 - CO - NH_2 + 3H_2O \rightleftarrows 2NH_4^+ + CO_2 + 2OH^- \quad ...(7-2)$$

وهذه الزيادة في الـ pH ستؤدي الى ترسيب هيدروكسيد الفلز او، بالمقابل الى ملحه القاعدي ، ويؤدي الترسيب من محلول متجانس الى راسب نقي وكثيف ، حيث يمكن ترشيحه بسهولة اكثر.

تدعو التوجيهات ادناه الى ترسيب الحديد III على هيئة فورمات قاعدية ، يلي ذلك حرقه الى Fe_2O_3 . ومن المهم ان يكون الحديد في العينة في حالة Fe(III) او يؤكسد الى Fe(III) قبل حدوث الترسيب ، وبنفس الاهمية يجب عدم حدوث الاختزال لل Fe_2O_3 اثناء الحرق. تذاب العينة في HCl ، ثم يؤكسد اي Fe(II) بوساطة HNO_3 . وتضاف كمية قليلة من H_2O_2 ايضا قرب نهاية فترة الترسيب لاكسدة Fe(II) الذي يحتمل ان يكون قد نتج من الاختزال بوساطة حامض الفورميك. لايجوز اجراء الحرق فوق 900 الى 1000°م وهي درجة الحرارة التي يوصى بها للوقاية من اختزال Fe_2O_3 .

توجيهات : اوصل ثلاث بودقات خزفية الى وزن ثابت بالحرق عند900°م ، ثم اخزنها في مجفف. زن عينات تحتوي على 100 ملغم من Fe معتمدا على مدى التركيب المتوقع (ملاحظة 1) ، ثم انقلها الى بيكرات سعة 600– مللتر. اذب في 50 مللتر من H_2O زائدا 5 مللتر من HCl المركز. وبعد الاذابة ، اضف 1 الى2 مللترمن HNO_3 المركزالى كل عينة ، ثم اغلي بلطف لاتمام الاكسدة وازالة اكاسيد النتروجين.

خفف الى ~ 400 مللتر بـ H_2O المقطر، ثم اضف هيدروكسيد الامونيوم لحين ظهور راسب هيدروكسيد الحديد (III) بصورة دائمية . ثم عادل المحلول بوساطة HCl المخفف لحين اختفاء الراسب بصورة كلية (ملاحظة 2).اضف 2 مللتر من حامض الفورميك المركز، و 15 غم من NH_4Cl و 4 الى 5 غم من اليوريا (ملاحظة 3) ، وغطي بزجاجة ساعة ، ثم اغلي بلطف (ملاحظة 4) لحين اكتمال الترسيب (ملاحظة 5) قرب نهاية فترة الترسيب ، اضف 5 مللتر من 3% H_2O_2 ، واترك الراسب يستقر الى اليوم التالي.

يجب اجراء عملية الترشيح كما هو مذكور في الفصل 1 من هذا الكتاب وذلك بالسكب اولا واستعمال ورقة الترشيح صغيرة المسامات (ملاحظة 6). اغسل الراسب

ثلاث مرات بمحلول حار من 1% NH_4NO_3 قبل نقل الراسب الى المرشح ، واضف كمية قليلة من عجينة الورق (ملاحظة 7) ، ثم اضف بحذر 5 مللتر من HCl المركز بالسكب على قضيب زجاجي . اقشط السطوح المبقعة من البيكر بعجينة الورق والمحرك الزجاجي ، خفف بـ 100 مللتر من H_2O ، وسخن الى الغليان ، ثم اضف هيدروكسيد الامونيوم الى ان يصبح المحلول قلويا . انقل راسب هيدروكسيد الحديد الى المرشح كما في اعلاه وانقل كل ورقة ترشيح الى بودقة خزفية موزونة .

فحم ، ثم حول الى رماد واحرق كما هو موصوف في الفصل 1 . احرق عند 900 الى 1000°م لحين الوصول الى وزن ثابت . زن على هيئة Fe_2O_3 ثم سجل النسبة المئوية لل Fe في العينة .

ملاحظات :

1. عند وجود Fe (II) لاتجفف العينات عادة لمنع التاكسد . استشر المدرس
2. يجب ان يكون الـ pH عند هذه النقطة حوالي 1.8 ، ويمكن استعمال جهاز قياس الـ pH meter pH لضبط ذلك بصورة دقيقة .
3. تكفي 5 غم من اليوريا للسماح بترسيب Fe لغاية 200 ملغم ، على شرط ان لايكون المحلول قد جعل حامضيا كثيرا في خطوة الضبط السابقة .
4. احذر من فقدان العينة عن طريق التناثر ، ويجب ان يحتوي كل محلول للعينة على قضيب تحريك . ويساعد الانبعاج الموجود في اسفل قضيب التحريك على ان يكون كموقع لتوليد الفقاعات .
5. تزداد الـ pH ببطئ نتيجة للتحليل المائي لليوريا (المعادلة 2–7) ويجب ان تصل الى > 4 . يمكن فحص هذا بوساطة جهاز قياس الـ pH ، ويكتمل الترسيب عادة خلال ساعة واحدة ويعد المحلول العائم الرائق دليلا جيدا لاكتمال الترسيب .
6. يوصى باستعمال ورقة ترشيح نوع واطمان رقم 42 او مكافئاتها .
7. يمكن استعمال قطعة ممزقة (نصف دائرة تكفي) من ورقة ترشيح عديمة الرماد .

طريقة العمل 2 – 6 : تعيين النحاس والنيكل في المونيل (وزني كهربائي)..
DETERMINATION OF COPPER AND NICKEL IN MONEL (ELECTROGRAVIMETRY)

يعتبر التحليل الوزني الكهربائي احد انواع تقنية التحليل الوزني، بسبب استعماله الكتلة كاشارة تعيين. ويعني هذا، ان الالكترون هو العامل المرسب، كما هو معين في المعـادلات 2 – 8 و 2 – 9

$Cu^{2+} + 2e \rightleftarrows Cu(s)$ (8 – 2) $E^0 = +0.337$ فولت مقابل قطب الهيدروجين الاعتيادي (NHE)

$Ni^{2+} + 2e \rightleftarrows Ni(s)$ (9 – 2) $E^0 = -0.250$ فولت مقابل (NHE)

تبين الجهود الكهروكيميائية بأن Cu^{2+} يختزل بسهولة اكثر من Ni^{2+}، وفي الحقيقة يفصل اختزال H_3O^+ عن Ni^{2+} . وهكذا فمن السهولة نسبيا اختزال Cu^{2+} على الكترود البلاتين في محيط حامضي دون تداخل النيكل وبعد الترسيب ووزن النحاس، يمكن جعل المحلول امونياكي، وفي هذه الحالة يمكن اختزال معقد للامونيا النيكل (II) الى فلز Ni على الكترود البلاتين

هناك بعض التداخلات التي يجب ان تؤخذ بنظر الاعتبار:
يهاجم الكلوريد الكترود البلاتين الموجب ويؤدي ذلك الى ترسيب البلاتين على الالكترود السالب، وتتداخل النترات مع اختزال النيكل لذا يجب ازالتها وكذلك يتداخل الحديد والالمنيوم في حالة وجودهما عند ترسيب النيكل بسبب تكوينها اكاسيد مائية غير ذائبة في الالكتروليت الامونياكي، ولكن يمكن ازالتها بالترشيح قبل ترسيب النيكل.

المونيل هي سبيكة تتكون غالبيتها العظمى من النحاس والنيكل (Ni%70, Cu ~ 30%) ، ولذلك فان هذه الطريقة تلائم عملية تحليل السبيكة بصورة جيدة.
توجيهات : حضر الكترودات البلاتين وذلك بغمرها في محلول حار من 6 فورمالي HNO_3 ويحتوي على 1 غم من KNO_2 (ملاحظة 1). اغسل بكمية وافرة من H_2O المقطر، ثم اشطف بالايثانول او الاسيتون، وجفف لبضع دقائق عند درجة 110°م. برد ثم زن الالكترود السالب لحد (± 0.1 ملغم) زن 0.4 الى 0.5 غم من عينات المونيل (ملاحظة 2)، ثم انقلها الى بيكرات الكتروليتية سعة 150 – مللتر. أذب في 5 مللتر من

6 فورمالي HNO_3 بالتسخين واضف 5 مللتر من 6 فورمالي H_2SO_4 ، ثم خفف الى 100 مللتر (ملاحظة 3) بال H_2O .

اوصل الالكترود السالب الى النهاية السالبة من مولد القدرة المستعمل للتحليل الكهربائي والالكترود الموجب الى النهاية الموجبة ، ويجب وضع الالكترود السالب حيث يبقى بضع مليمترات منه فوق سطح المحلول . حرك المحلول ، واضبط الفولتية بحيث يمر تيار مقداره 2 امبير خلال الخلية ويجب ان تكتمل عملية التحلل الكهربائي في حوالي 30 دقيقة افحص اكتمال ترسيب النحاس برفع مستوى سطح السائل بال H_2O والاستمرار بالتحليل الكهربائي لمدة 15 دقيقة اضافية عند 0.5 امبير. كرر هذه الخطوة عند ملاحظة طلاء زيادة من النحاس .

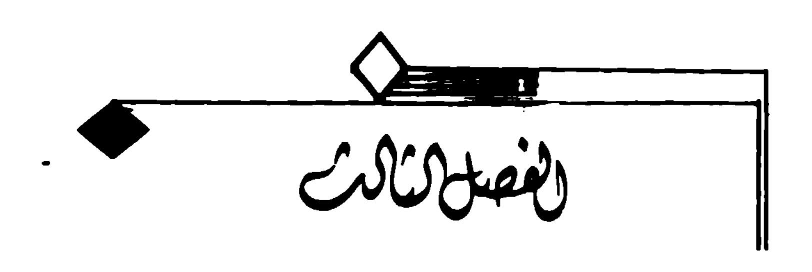
عند اكتمال الطلاء ، اوقف التحريك ، ثم اخفض البيكر بينما يتم غسل الالكترودات بالماء والمحافظة على الفولتية المستعملة (ملاحظة 4) .

اغمر الالكترود السالب في H_2O المقطر، ثم اشطف لعدة مرات بالايثانول او الاسيتون ، ثم جفف عند 110°م لبضع دقائق. زن الالكترود لتعيين محتوى النحاس. سجل النسبة المئوية للنحاس في عينة السبيكة (ملاحظة 5) ضع الكاثود في مجفف اثناء تحضير المحلول لترسيب النيكل .

بخر المحلول المتبقي بعد ترسيب النحاس بمافيه من ماء الغسيل لحين ملاحظة ابخرة SO_3 ، كما هو موصوف هنا في الفصل 1 . برد واضف 2 مللتر من H_2O بحذر ثم اضف 6 فورمالي NH_3 الى ان يصبح المحلول قاعديا باستخدام ورقة العباد ، ثم رشح لازالة اي راسب لاوكسيد فلزي مائي (ملاحظة 6) اجمع الراشح في بيكر الكتروليتي ، واغسل الراسب على المرشح بال H_2O . اضبط الحجم الى 100 مللتر ، ثم اضف 15 مللتر من NH_3 المركزة . رسب النيكل على الالكترودات المطلية بالنحاس ، مستعملا التوجيهات المعطاة اعلاه لطلي النحاس . عين محتوى النيكل من وزن طلاء النيكل ، ثم سجل النسبة المئوية للنيكل في السبيكة .

ملاحظات :

1. اذا احتوت الالكترودات على اية شحوم او مواد عضوية ، فيمكن ازالة هذه المواد الملوثة بتسخين الالكترودات في اللهب الى درجة الاحمرار. يتفاعل KNO_2 بسرعة مع الترسبات الفلزية ويذيب كذلك اية ترسبات لل PbO_2 و MnO_2 التي قد تكون موجودة .
2. اذا اريد تحليل سبيكة اخرى لل Cu و Ni ، يجب اختيار حجم العينة بحيث يوجد فيه 100 الى 300 ملغم من الفلزين ولاتجفف عينات السبائك عادة .
3. يجب عدم استعمال HCl لاذابة العينة بسبب وجوب غياب Cl^- .
4. تحافظ الفولتيةالمستعملةعلى التصاق طلاء النحاس عند اجراء الغسل .
5. اذا اريد تعيين محتوى النحاس ، تنتهي طريقة العمل عند هذه النقطة .
6. يحتوي المونيل عادة على القليل من Fe و / او Al ، بحيث يكون الترسيب المفرد ملائما . ويجب اجراء ترسيب مزدوج للسبائك المحتوية على كميات كبيرة من ايونات الفلزات المتداخلة .



الطرائق الحجمية : Volumetric Procedures

في هذا الفصل. اعطيت طرائق عمل مفصلة لمختلف تقنيات التحليل الحجمي ، ولقد استخدم نفس الترتيب المشار اليه في المناقشات النظرية المعطاة في الفصل 8 الى 11 من الكتاب النظري. وهذا يعني ان طرق العمل 3–1 الى 3–5 تتضمن تسحيحات الترسيب ، وتتضمن طرائق العمل 3–6 الى 3–15 تسحيحات حامض– قاعدة ، وتتضمن طرائق العمل 3–16 الى 3–22 تسحيحات تكوين المعقد ، وتتضمن طرائق العمل 3–23 الى 3–33 تسحيحات الاكسدة والاختزال .

طريقة العمل 3–1 : تحضير 0.1 عياري $AgNO_3$

اساسيات : تتوفر نترات الفضة على هيئة كاشف بدرجة قياسي اولي . لذلك ، يمكن استعماله لتحضير محاليل قياسية محددة (ملاحظة 1) ويجب ان يجفف اولا للتخلص من الرطوبة .

توجيهات : زن بوساطة ميزان التحميل من الاعلى أو ثلاثي– الذراع 8.5 غم تقريباً من $AgNO_3$ قياسي اولي في قنينة وزن نظيفة وجافة .

جفف لمدة ساعة عند 110°م (ملاحظة 2) ، ثم برد في مجفف ، وزن بوساطة ميزان تحليلي (± 1 ملغم يكون ملائماً) ، ثم انقل بحذر معظم $AgNO_3$ الى قمع المساحيق الموضوع في عنق دورق حجمي سعة 500– مللتر. يعاد وزن قنينة الوزن مع جسيمات $AgNO_3$ المتبقية ، وتحسب كمية $AgNO_3$ المنقولة بالفرق بين الوزنين.

اذب الـ $AgNO_3$ بغسله بالماء الى داخل الدورق الحجمي ، واستعمل قنينة غسل لشطف قمع المساحيق بشكل جيد . اضف مقداراً من الماء لحين امتلاء الدورق الحجمي الى النصف تقريباً ، ثم حرك بخفة لحين ذوبان بلورات الـ $AgNO_3$ جميعها ، وخفف الى الحجم كما هو موصوف في الفصل 1 ، ثم امزج بشكل جيد. اخزن المحلول في الظلام . احسب عيارية $AgNO_3$.

ملاحظات :

1. كبديل لذلك ، يمكن تحضير محلول $AgNO_3$ بصورة تقريبية مثلاً 0.1 عياري ، وهذا سيلغي الحاجة الى التجفيف ، ووزن $AgNO_3$ بدقة ، وتعيين الحجم بدقة ، ثم يقايس مقابل NaCl معلوم التركيز. تستغرق عملية المقايسة وقتاً اكثر ولكن الفائدة هي امكانية معادلة خطاء نقطة النهاية بطريقة المقايسة نفسها والمستعملة في التحليل ، ثم اتبع احدى طرق العمل المعطاة لتعيين الكلوريد بوساطة كمية معلومة من NaCl .
2. ان نترات الفضة مستقرة بما فيه الكفاية ويمكن تسخينها لدرجة الصهر بدون ان تحلل . ومع ذلك ، فيمكن للمواد العضوية ان تختزل $AgNO_3$ ، فينتج عن ذلك عدم تلوث اوخطاء محدد محتمل . ومن الحكمة اجراء التجفيف في حاوية مغطاة ، كما هو مبين في الشكل 1 – 15 ، وذلك بسبب امكانية احتواء فرن التجفيف على ملوثات عضوية ، ولفترة زمنية قصيرة فقط .

طريقة العمل 3 – 2 : تحضير ومقايسة 0.1 عياري KSCN

PREPARATION AND STANDARDIZATION OF 0.1 *N* KSCN

اساسيات : إن NH_4SCN و KSCN كليها متميعان ولايمكن تنقيتها بأعادة البلورة لكثرة ذوبانها . لذلك ، تحضر المحاليل بصورة تقريبية ، ومن ثم تقايس مع $AgNO_3$. يمكن استعمال $AgNO_3$ صلب ، ولكن يكون اكثر ملائمة استعمال اجزاء محددة لعينات محلول $AgNO_3$ القياسي المحضر في طريقة العمل 3 – 1 :
إن تفاعل الترسيب هو:

$$Ag^+ + SCN^- \rightleftarrows AgSCN(s) \qquad ...(3-1)$$

وان دالة نقطة النهاية هي تكوين معقد ثايوسيانات الحديد (III) الاحمر عند إضافة زيادة من KSCN . تعرف هذه بنقطة نهاية فولهارد ، وقد نوقشت في الفقرة 8 – 2 من الكتاب النظري . ويمكن استعمال طريقة فولهارد لتعيين الفضة وبتقنية التسحيح– الراجع back – titration لتعيين الكلوريد والبروميد واليوديد ، وايونات سالبة اخرى والتي تكون املاحاً غير ذائبة للفضة .

توجيهات : زن بصورة تقريبية 10 غم من KSCN على ميزان التحميل من الاعلى أو ميزان ثلاثي الذراع . انقل الـ KSCN الى بيكر ، واذب المادة في H_2O ، ثم خفف الى 1 لتر بأستعمال اسطوانة مدرجة (ملاحظة 1) انقل الى قنينة ذات غطاء زجاجي للخزن (ملاحظة 2) .

انقل بوساطة الماصة مقادير من 25 مللتر من 0.1 عياري $AgNO_3$ الى دوارق مخروطية ، واضف الى كل منها 10 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 (ملاحظة 3) ، و 5 مللتر من محلول دليل الحديد (III) (ملاحظة 4) ، و 25 مللتر من H_2O .

سحح مع KSCN ، بأستعمال طريقة التسحيح الموصوفة في الفصل 1 لهذا الكتاب اضف KSCN وبنفس الوقت رج الدورق لحين اظهار اللون الوردي الزائل قابلية على الانتشار خلال المحلول . ثم اضف KSCN قطرة فقطرة لحين بقاء اللون المحمر لمدة 30 الى 60 ثانية مع الرج العنيف (ملاحظة 5) .

يجب ان تتفق القياسات المعادة لغاية $\pm 0.3\%$. احسب عيارية محلول KSCN معتمداً على العيارية المضبوطة لـ $AgNO_3$ المعينة في طريقة العمل 3 – 1 .

ملاحظات :

1. يمكن استعمال دورق حجمي سعة 1 – لتر لعملية التحضير هذه ، وهي قنينة ملائمة لخزن محلول KSCN لفترات قصيرة من الزمن . ويجب ان ندرج بأنه حتى في حالة استعمال دورق حجمي وميزان تحليلي ، لا يمكن تحضير محاليل KSCN بالتحديد بسبب عدم التأكد من نقاوة الكاشف .

2. يتفاعل KSCN مع المطاط ، الفلين ، وبعض المواد البلاستيكية . ويجب الحذر لمنع التلامس مع الغطاء ، أو يمكن استعمال قناني اخرى لخزن محاليل KSCN .
3. اذا كان HNO_3 مصفراً فذلك دليل على وجود اكاسيد النتروجين ، لذا فيجب ان يغلى لبضع دقائق اولا قبل استعماله .
4. تحضير محلول دليل الحديد (III) : اذب 10 غم من كبريتات الحديد (III) الامونيومي $NH_4Fe(SO_4)_2.12H_2O$ (خالي من الكلوريد) ، في 100 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 المغلي حديثاً .
5. لمعقد الحديد الاحمر قابلية على الامدصاص على راسب AgSCN ، وينتج عن ذلك اضمحلال اللون ويساعد الرج القوي على ابقاء المعقد في المحلول ، ولربما يضمحل اللون بعد فترة طويلة من الزمن .

طريقة العمل 3 – 3 : تعيين الكلوريد (نقطة نهاية فايان)
DETERMINATION OF CHLORIDS (FAJAN'S END POINT)

اساسيات : لقد نوقشت عدة تقنيات مختلفة لنقطة النهاية للتسحيح الترسيبي للكلوريد مع $AgNO_3$ في الفصل 8 من الكتاب النظري . وتستعمل احداها صبغة دليل الامدصاص ، ثنائي كلوريد فلوروسين (ملاحظة 1) فقبل نقطة التكافؤ ، لايمدص الايون السالب للصبغة بصورة ملحوظة من قبل الراسب ، وهو في الحقيقة ، يتنافر عن السطح بوساطة الشحنة السالبة الناتجة عن ايونات الكلوريد التي ماتزال زائدة ، وعندما يتم عبور نقطة التكافؤ ، تصبح الجسيمات المترسبة مشحونة بشحنة موجبة بفعالية الامدصاص القوي لايونات الفضة الزائدة ، وتحت هذه الظروف يظهر تعلق ايونات ثنائي كلورو فلورسين في طبقة الايونات المعاكسة . والناتج النهائي هو ظهور ثنائي كلورو فلورسينات الفضة الحمراء الممدصة على سطح الراسب .

من الضروري المحافظة على مساحة سطحية كبيرة بالعالق الغروي لـ AgCl وذلك لملاحظة نقطة نهاية حادة ، ويتم ذلك باضافة الدكسترين الى المحلول . ومع ذلك ، فأن

AgCl الغروي حساس جداً للتفكك الضوئي ، واي اسوداد سيحجب نقطة النهاية ، لذلك ، يجب اجراء التسحيح بسرعة ، ويجب تجنب ضوء الشمس.

توجيهات : في قنينة الوزن ، جفف عينة الكلوريد لمدة 1 الى 2 ساعة عند 110 الى 120م° (ملاحظة 2). زن اربع عينات زنة 0.25 غم (ملاحظة 3) لغاية ± 0.1 ملغم ، ثم انقلها الى دوراق مخروطية سعة 500 – مللتر. اذب في 200 مللتر من H_2O المقطر، ثم اضف 5 الى 10 قطرات من محلول دليل ثنائي كلوروفلورسين (ملاحظة 4) و ~ 0.1 غم من الدكسترين.

سحح مباشرة في اضاءة منتشرة مع 0.1 عياري $AgNO_3$ ، مستعملاً طرق العمل التي تم مناقشتها في الفصل 1 من هذا الكتاب لحين اكتساب الراسب الابيض الحليبي لونا ورديا ثابتا. سحح عينات مكررة (ملاحظة 5) وسجل النسبة المئوية لل Cl^- في العينة.

ملاحظات :

1. يمكن استعمال الفلوروسين بدلا عن ثنائي كلوروفلوروسين.
2. انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 2 – 1 فيما يخص تجفيف عينات الكلوريد.
3. اعتمد وزن العينة على ~ 50%Cl ، ونظم وزن العينة اذا اختلف التركيب المتوقع بصورة ملحوظة تذكر بان 0.25 غم من العينة ليس بالضرورة ان يكون 0.25 غم ، ولكن يجب ان تكون معلوما لغاية ± 0.1 ملغم على سبيل المثال 0.2479 غم.
4. يمكن تحضير محلول الدليل اما على هيئة محلول لـ 0.1% من ثنائي كلوروفلوروسين في 70% كحول او على هيئة محلول لـ 0.1% من ملحه الصوديومي في الماء.
5. اذا سبب اسوداد AgCl مشكلة ، فيمكن تسحيح العينات اللاحقة الى قرب نقطة النهاية قبل اضافة الدليل والدكسترين.

طريقة العمل 3 – 4 : تعيين الكلوريد (نقطة نهاية مور)
DETERMINATION OF CHLORIDE (MOHR END POINT)

اساسيات: لقد نوقشت عدة تقنيات مختلفة لنقطة النهاية للتسحيح الترسيبي للكلوريد مع $AgNO_3$ في الفصل 8. تستفيد نقطة النهاية في طريقة مور من تكون المركب Ag_2CrO_4 القليل الذوبان (ولكنه اكثر ذوبانية بعض الشيء من AgCl)، وهذا المركب قهواني محمر ويظهر بعد ان يتم الوصول الى نقطة التكافؤ. وبسبب ظهور اشارة نقطة النهاية بعد نقطة التكافؤ بقليل، يعمل تصحيح لنقطة النهاية بتسحيح الانموذج المقارن blank titration ويستفاد من تسحيح الانموذج المقارن ايضا كمرشد لمقارنة اشارة ونقطة النهاية.

توجيهات: في قنينة الوزن، جفف عينة الكلوريد لمدة 1 الى 2 ساعة عند 110 الى 120م° (ملاحظة 1) . زن اربع عينات زنة 0.25 غم (ملاحظة 2) لغاية $\pm$ 0.1 ملغم. ثم انقلها الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر. اذب كل عينة في 50 مللتر من H_2O (ملاحظة 3)، اضف 8 قطرات من دليل 0.5 فورمالي K_2CrO_4 الى كل عينة.

تحضر عينة الانموذج المقارن بسحن 0.1 غم من $CaCO_3$ مع 2 او 3 مللترات من H_2O في هاون. انقل 3 الى 5 قطرات من عالق الكاربونات الى دورق مخروطي سعة 250 مللتر يحتوي 100 مللتر من H_2O و 8 قطرات من محلول دليل 0.5 فورمالي K_2CrO_4 اضف 0.1 عياري $AgNO_3$ قطرة فقطرة (استعمل نصف قطرة، كما هو مناقش في الكتاب الفصل 1) لحين ملاحظة تغير اللون من الاصفر المخضر الى الاصفر القهواني. دون حجم $AgNO_3$ المضاف ثم اطرح تصحيح الانموذج المقارن من قيم المحاولات ، واحتفظ بهذا المحلول لاستعماله كمرشد لنقطة النهاية.

سحح كل من عينات الكلوريد مع 0.1 عياري $AgNO_3$، مستعملا طريقة العمل الموصوفة في الكتاب الفصل 1 لحين اكتساب المزيج لون الانموذج المقارن نفسه، ويجب ان يستمر بقاء اللون لمدة 30 ثانية عند تحريكه بشدة . سجل النسبة المئوية لل Cl في العينة.

ملاحظات:

1- انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 2-1 فيما يخص تجفيف عينات الكلوريد .

2- اعتمد وزن العينة على ~ 50%Cl . ونظم وزن العينة اذا اختلف التركيب المتوقع بصورة ملحوظة.

3- يجب ان يكون المحلول متعادلا. فاذا كان حامضيا سيتكون ايون ثنائي الكرومات، واذا كان قاعديا ، سيترسب اوكسيد الفضة عند اضافة $AgNO_3$. يمكن اضافة مسحوق $CaCO_3$ (خالي من الكلوريد)، الى العينات الحامضية لحين وجود زيادة قليلة ، ويمكن استعمال حامض الخليك لمعادلة القاعدية (نقطة نهاية الفينو لفثالين).

طريقة العمل 3-5 : تعيين الفضة في سبيكة

Determination of silver in an alloy

اساسيات: يمكن اجراء عملية تعيين الفضة بالتسحيح الترسيبي مع KSCN ، باستعمال نقطة نهاية فولهارد (انظر طريقة العمل 3-2)، حيث تذاب عينة السبيكة في HNO_3، وتغلى لازالة اكاسيد النتروجين التي يمكن ان تتفاعل مع SCN^-، ثم تسحح مع 0.1 عياري KSCN. يمكن استعمال طريقة العمل لمعظم السبائك المحتوية على الفضة عدا تلك التي تحتوي على Hg والذي يتداخل وتلك التي تحتوي على Co او Ni ، اللذين يضيفان لونا على المحلول ، فتحجب اشارة نقطة النهاية.

توجيهات: زن عينات تحتوي حوالي 0.3 الى 0.4 غم من الفضة، ثم انقلها الى دوارق مخروطية سعة 250- مللتر. اضف 15 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 خالي من الكلوريد الى كل عينة ، غطي بزجاجة ساعة، ثم سخن الى قرب الغليان ولحين ذوبان العينة. ثم اغلى لبضع دقائق لطرد اكاسيد النتروجين (ملاحظة 2)، وبرد الى درجة حرارة الغرفة . اضف 25 مللتر من H_2O و 3 مللتر من محلول الحديد (III) (ملاحظة 3).

سحح مع 0.1 عياري KSCN مستعملا طرق العمل الموصوفة في الفصل 1. اضف KSCN اثناء تحريك الدورق الى ان يظهر اللون الوردي العابر قابلية على الانتشار خلال المحلول، ثم اضف KSCN قطرة فقطرة لحين بقاء اللون المحمر الدائم لمدة 30 الى 60 ثانية مع التحريك الشديد.

سجل النسبة المئوية لـ Ag في السبيكة.

ملاحظات

1- يجب تنظيف القطع او البرادة الحاوية على شحم او زيت في مذيب عضوي قبل الوزن. استشر المدرس.
2- فيما عدا السبيكة المحتوية على مكون فلزي ينتج ايون فلزي ملون، فان المحلول يصبح عديم اللون عند طرد اكاسيد النتروجين جميعها.
3- انظر الملاحظة 4 لطريقة العمل 3-2 لتحضير محلول دليل الحديد.

طريقة العمل 3-6: تحضير ومقايسة 0.1 عياري HCl

Preparation and standarization of 0.1 N HCl

اساسيات: ان العديد من المواد المراد تحليلها هي عبارة عن حوامض ضعيفة او قواعد ضعيفة، ويجب تسحيحها مع قاعدة قوية او حامض قوي على الترتيب، وذلك لملاحظة نقطة نهاية حادة ومفيدة تحليليا. ان اكثر الحوامض شيوعا في التسحيح هو HCl على الرغم من امكانية استعمال حوامض قوية اخرى مثل H_2SO_4 او $HClO_4$ بدلا من HCl في طرق العمل الاتية.

يمكن تحضير محاليل قياسية للـ HCl بالتحديد باستعمال HCl ثابت الغليان (الكتاب النظري الفصل 9)، ولكن من الاكثر ملاءمة هو تحضير 0.1 عياري HCl بتركيز تقريبي، ومن ثم مقايسته مع مقياس اولي. ويتوفر العديد منها ولكن اكثر شيوعا هو استعمال Na_2CO_3.

يمكن تسحيح ايونات الكاربونات الى نقطتي تكافؤ معطاة في المعادلتين 3–2 و 3–3 .

نقطة التكافؤ الاولى $CO_3^{2-} + H_3O^+ \rightleftarrows HCO_3^- + H_2O$ ...(2–3)

نقطة التكافؤ الثانية $HCO_3^- + H_3O^+ \rightleftarrows CO_2 + 2H_2O$ ...(3–3)

تستعمل بصورة عامة نقطة التكافؤ الثانية ويستخدم دليل ذو pH انتقالي transition pH من 4 الى 5 . ويوصى باستعمال بروموكريسول الاخضر، ويمكن استعمال المثيل البرتقالي كبديل. تصبح نقطة النهاية اكثر حدة بغلي المحلول قرب نقطة التكافؤ للتخلص من CO_2 المتكون في المعادلة 3–3 .

توجيهات : يكون HCl المركز حوالي 12 فورمالي ، لذلك تكون الكمية اللازمة لتحضير 1 لتر من 0.1 عياري HCl هي حوالي 8 مللتر. امزج بصورة تامة 8 مللتر من HCl المركز مع 1 لتر من H_2O ، ثم اخزن في قنينة ذات غطاء زجاجي .

انقل حوالي 1 غم من Na_2CO_3 القياسي الاولي الى قنينة وزن ، ثم جفف لمدة ساعتين عند 110°م، ثم برد في مجفف.

زن 0.2 الى 0.25 غم من عينات (± 0.1 ملغم)، وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر. اذب في 50 مللتر من H_2O المقطر، واضف 3 قطرات من دليل بروموكريسول الاخضر (ملاحظة 1) .

سحح بطريقة العمل المذكورة في الكتاب بالفصل 1 لحين تغير المحلول اولا من الازرق الى الاخضر. اغلي المحلول لبضع دقائق ، وبرد الى درجة حرارة الغرفة ، ثم اكمل التسحيح (ملاحظة 2) .

يتم ايجاد تصحيح الانموذج المقارن باضافة 0.1 عياري HCl قطرة فقطرة الى 100 مللتر من 0.05 فورمالي NaCl يحتوي على 3 قطرات من دليل بروموكريسول الاخضر، ثم اطرح حجم الانموذج المقارن من حجم التسحيح. احسب عيارية الـ HCl ، ملاحظا بان n لـ Na_2CO_3 هي 2 ، معتمدا على المعادلات 3–2 و 3–3 .

ملاحظات :

1 – يحضر دليل بروموكريسول الاخضر بتكوين ملح الصوديوم والاذابة في H_2O . امزج 1.45 مللتر من 0.1 عياري NaOH مع 100 ملغم من مسحوق الدليل ، ثم خفف الى 100 مللتر بـ H_2O المقطر.

2 – يجب ان يعيد غليان المحلول الى لونه الازرق . فاذا بقي اخضرا ، يكون قد تم اجتياز نقطة النهاية ، وفي حالة توفر NaOH مقايس ، يمكن تسحيح المحلول تسحيحا راجعا وبخلاف ذلك ، يجب اهمال المحاولة .

طريقة العمل 3 – 7 : تحضير ومقايسة 0.1 عياري NaOH

Preparation and standarization of 0.1 N NaOH

اساسيات : لايمكن الحصول على NaOH صلب على هيئة كاشف قياسي اولي ، لانه يمتص CO_2 بسهولة من الجو. لذلك ، يجب ان تقايس محاليل NaOH مقابل حامض قياسي اولي ، ويوصى غالبا باستعمال فثالات البوتاسيوم الحامضية KHP .

ينتج تواجد CO_2 في محلول NaOH ، CO_3^{2-} . وكما هو مبين في المعادلتين 3-2 و 3-3 ، قد تظهر الكاربونات تكافؤا واحدا او تكافؤين لكل مول . وهذا يعني بان قوة strength NaOH ستعتمد على الـ pH عند نقطة النهاية . ولتجنب هذه المشكلة ، يجب تحضير NaOH خالي من الكاربونات ، واذا فكرنا في خزنه لفترة طويلة من الزمن ، فيجب حماية قناني الخزن من CO_2 الموجود في الهواء . تكون ذوبانية Na_2CO_3 في محلول NaOH المركز قليلة جدا بحيث يمكن استعمال محلول 50 % NaOH كمصدر لـ NaOH خالي من الكاربونات . يجب غلي الماء المستعمل للتخفيف اولا لطرد CO_2 المذاب .

يتضمن تفاعل المقايسة تسحيح حامض ضعيف مع قاعدة قوية ، لذلك ، ستقع نقطة التكافؤ على الجانب القاعدي . ويستعمل غالبا دليل الفينولفثالين الذي يكون pH انتقاله ملائما لهذا التفاعل لتسحيح الحوامض الضعيفة .

توجيهات : اغلي 1 لتر من H_2O المقطر، برد، ثم انقل الى قنينة مطاطية تستعمل للخزن (ملاحظة 1). اسكب 4 الى 5 مللترات من 50 % NaOH بحذر دون تعكير اي من Na_2CO_3 المترسب ، ثم اضفها الى H_2O المغلي ، وامزج بصورة تامة .

انقل حوالي 3 غم من KHP قياسي اولي الى قنينة وزن ، ثم جفف لمدة ساعتين عند 110°م، ثم برد في مجفف . زن عينات زنة 0.7 الى 0.8 غم (± 0.2 ملغم) ، ثم انقلها الى دوارق مخروطية سعة 250- مللتر. اذب في 50 مللتر من H_2O (ملاحظة 2) ، واضف 2 قطرة من دليل الفينولفثالين (ملاحظة 3) ، ثم سحح مع 0.1 عياري NaOH . تكون اشارة نقطة النهاية عبارة عن اول تلون بلون وردي يقاوم لمدة 30 ثانية .

احسب عيارية محلول NaOH ، ملاحظا ان صيغة KHP هي $KHC_8H_4O_4$.

ملاحظات :

1- يهاجم NaOH الزجاج ، لذلك يجب ان يتم خزنه لفترات طويلة في حاويات مطاطية محمية من الهواء.
2- للتخلص من المشاكل الناتجة عن CO_2 ، يوصى بغلي H_2O ، وتبريده قبل اضافته الى عينة KHP .
3- تحضير محلول دليل الفينولفثالين : اذب 1 غم من الكاشف في 100 مللتر من الايثانول ، ومن ثم اضف 100 مللتر من H_2O ، ورشح عند تكون الراسب .

طريقة العمل 3 – 8 : تعين فثالات البوتاسيوم الحامضية (KHP)

Determination of potassium hydrogen phthalate (KHP)

اساسيات : يمكن تحليل العينة المتكونة من KHP ($KHC_8H_4O_4$) ومذيب متعادل بوساطة طريقة العمل نفسها المستعملة لمقايسة 0.1 عياري NaOH (طريقة العمل 3 –7) .

توجيهات : انقل العينة الى قنينة وزن ، ثم جفف لمدة 2 ساعة عند 110°م. زن عينات بحجوم مناسبة (ملاحظة 1) لغاية ±0.2 ملغم ، ثم انقلها الى دوارق مخروطية سعة — 250 مللتر ، واضف 50 مللتر من H_2O مغلي حديثاً ومبرد و 2 قطرة من دليل الفينولفثالين. سحح مع 0.1 عياري NaOH ، مستعملاً طريقة العمل الموصوفة في الكتاب الفصل 1 .

تكون اشارة نقطة النهاية عبارة عن تلون بلون وردي يقاوم لمدة 30 ثانية . سجل النسبة المئوية لـ KHP في العينة .

ملاحظات :

1- يجب ان يكون حجم التسحيح حوالي 40 مللتر بحيث ، مع 0.1 عياري NaOH ، سيحتوي حجم العينة الصحيح حوالي 4 ملي مكافيء. الوزن المكافيء لـ KHP هو 204.2 لذلك ستحتوي العينات على حوالي 800 ملغم من KHP . ولحساب حجم العينة المناسبة ، استشر المدرس عن مدى التركيب المتوقع .

طريقة العمل 3 — 9 : تعيين حامض الخليك في الخل

Determination of acetic acid in Vinegar

اساسيات : يتكون الخل اساساً من 4 الى 6% محلول حامض الخليك ويحتوي ايضاً على مكونات حامضية اخرى ، ولكن عادة يسجل محتوى الحامض الكلي كنسبة (وزن— حجم) حامض الخليك ($HC_2H_3O_2$).

يمكن تعيين المحتوى الحامضي في الخل بالتسحيح مع 0.1 عياري NaOH . ولكون حامض الخليك هو حامض ضعيف ($Ka = 1.75 \times 10^{-5}$) ، يكون pH نقطة التكافؤ حوالي 9 ، لذلك يعتبر الفينولفثالين دليلاً ملائماً.

وبما ان تركيز الحامض عال جداً في الخل ، فمن الملائم تخفيف العينة واستعمال قطفات منها للتسحيح (ملاحظة 1) . لاتهمل معامل التخفيف في حساباتك .

التوجيهات :

انقل 25 مللتر من عينة الخل الى دورق حجمي سعة 250 – مللتر، مستعملاً ماصة حجمية ، ثم خفف الى العلامة بـ H_2O مغلي حديثاً ومبرد ، وامزج بصورة تامة . انقل بالماصة قطفات بحجم 50 مللتر الى دوارق مخروطية سعة 250 – مللتر، ثم اضف اليها 50 مللتر من H_2O مغلي و 2 قطرة من دليل الفينولفثالين.

سحح مع 0.1 عياري NaOH ، مستعملاً طريقة العمل الموصوفة في الفصل 1 من هذا الكتاب . وتكون اشارة نقطة النهاية هي اول تلون بلون وردي يقاوم لمدة 30 ثانية .
سجل نسبة (وزن– حجم) حامض الخليك في عينة الخل .

ملاحظات :

1 – كبديل لذلك يمكن تسحيح عينات بحجم 5 – مللتر بصورة مباشرة عند توفر ماصة حجمية سعة 5 – مللتر.

طريقة العمل 3 – 10 : تعيين حامض الاسكوربيك في اقراص فيتامين

Determination of ascorbic acid in vitamin C tablets

اساسيات :

ان فيتامين C هو حامض الاسكوربيك ($C_6H_8O_6$) ، وهو حامض ضعيف يمكن تقديره بالتسحيح مع 0.1 عياري NaOH على شرط عدم وجود حوامض اخرى في العينة .

تحتوي اقراص فيتامين C عادة على حامض الاسكوربيك زائداً مادة مخففة خاملة تسهل ضغطه الى اقراص.

تعطي توجيهات لاجراء التسحيح ، باستعمال جهاز قياس الـ pH لتعيين نقطة النهاية . وكبديل لذلك ، يمكن استعمال دليل مثل الفينولفثالين ككاشف لنقطة النهاية .

توجيهات : زن عينات من مسحوق اقراص فيتامين C ، وانقلها الى بيكرات سعة 250 – مللتر ، واذب العينات في 100 مللتر من H_2O الحار.

اغمر الكترود زجاجي والكترود كالوميل مرجعي في محلول منظم حامضية قياسي (ذي pH ملائم) . واربط الالكترودات الى جهاز قياس ال pH ، ثم نظم الجهاز ليقرأ ال pH الصحيح لمحلول منظم الحامضية القياسي. اخرج الالكترودات من منظم الحامضية ، واشطفها بصورة تامة بالماء ، ثم اغمرها في محلول العينة . اترك مجالاً كافياً لقضيب المحرك المغناطيسي في القعر. حرك المحلول ، ثم خذ القراءة الابتدائية .

اضف زيادات من 2 مللتر من 0.1 عياري NaOH ، واقرأ جهاز قياس ال pH ، وعند تغير ال pH بصورة اسرع ، خذ قراءات عند مدايات حجمية اصغر (ملاحظة 2) ، ونقطة النهاية هي النقطة ذات الميل الاعظم عند رسم ال pH مقابل حجم NaOH . استمر باخذ القراءات بعد نقطة النهاية لكي يتحسن شكل الرسم. ومن الرسم ، عين نقطة النهاية واحسب النسبة المئوية لحامض الاسكوربيك في مسحوق القرص. سجل قيمة Ka لحامض الاسكوربيك ايضاً متذكراً ان ال pH = pKa عند نقطة نصف التسحيح (انظر الكتاب النظري الفقرة 9 – 1) .

ملاحظات :

1 – يجب تحليل قرص او اقراص تحتوي على الاقل 250 ملغم من حامض الاسكوربيك بصورة مباشرة ، ويجب استعمال عينات محضرة حديثاً وذلك بسبب تأكسد حامض الاسكوربيك ببطئ بوساطة الهواء .

2 – بصورة مثالية ، يجب اخذ قراءات ال pH عند زيادة متساوية لل pH ، وبالمران يستطيع الشخص المحلل تقريب ذلك .

طريقة العمل 3 – 11 : تعيين الـ Na_2CO_3 (مقارنة طرائق نقطة النهاية)
Determination of Na_2CO_3 (Comparison of endpoint methods)

اساسيات : تم استخدام تسحيح Na_2CO_3 مع HCl لمايرة 0.1 عياري HCl في طريقة العمل 3 – 6. ويمكن استعمال التقنية نفسها لتعيين محتوى الـ Na_2CO_3 في عينات لاتحتوي على قاعدة اخرى (ملاحظة 1).

يمكن استعمال اشارة نقطة النهاية بقياس فرق الجهد potentiometric endpoint signal (قياس الـ pH) بدلاً من دليل لوني مثل برموكريسول الاخضر bromocresol green. وللمقارنة في طريقة العمل هذه، تسحح العينات باستعمال تقنيتي نقطة النهاية كلتاهما (ملاحظة 2).

توجيهات : انقل العينة الى قنينة الوزن، وجفف لمدة ساعتين عند 100°م. برد في مجفف desiccator، وزن عينات ذات حجم مناسب (ملاحظة 3)، وانقلها الى وعاء تسحيح سعة 250 – مللتر (ملاحظة 4). اذبها في 75 مللتر من الماء المغلي، ثم اضف 3 قطرات من دليل بروموكريسول الاخضر (ملاحظة 5).

بالنسبة للعينات التي تسحح باستعمال الدليل اللوني، سحح فقط الى ان يتغير لون المحلول لاول وهلة من الازرق الى الاخضر. اغلي المحلول لدقائق عدة لطرد CO_2، وبرد الى درجة حرارة الغرفة، ومن ثم اكمل التسحيح (ملاحظة 6).

يتم ايجاد تصحيح الانموذج المقارن blank correction باضافة 0.1 عياري HCl قطرة فقطرة الى 125 مللتر من 0.05 فورمالي NaCl حاوي على 3 قطرات من دليل بروموكريسول الاخضر. اطرح حجم النموذج المقارن من حجم التسحيح.

اما في العينات التي تسحح بوساطة تعيين نقطة النهاية بقياس تغيير الجهد، اغمر الكترود زجاجي glass electrode والكترود كالوميل مرجعي calomel reference electeode في محلول منظم حامضية قياسي (يفضل pH_4). اربط الالكترودات بجهاز قياس الـ pH، وثبت الجهاز لقراءة الـ pH الصحيحة للمحلول المنظم القياسي. اخرج الالكترودات من المحلول المنظم واشطفها بالماء تماماً، ثم اغمرها في محلول العينة، مع ترك مسافة كافية لقضيب المحرك المغناطيسي عن القاع، حرك المحلول مع اخذ قراءة اولية.

اضف 0.1 عياري HCl على شكل دفعات من 2 مللتر، واقرأ الجهاز (ملاحظات 7). يتم ملاحظة الانعطاف الاول للتسحيح، وعند وجود Na_2CO_3 فقط. فان ذلك يدل على النقطة الوسطى للتسحيح midpoint of the titration. عند الاقتراب من نقطة التكافؤ الثانية، تؤخذ القراءات باضافة احجام اصغر، وعندما يبدأ الـ pH بالتغير بسرعة اكثر (يتغير الدليل الى الاخضر عندما يكون موجوداً ايضاً) اخرج الالكترودات واشطفها، واضف الغسول الى وعاء التسحيح. اغلي المحلول لدقائق عدة، برده، وضع فيه الالكترودات، واقرأ جهاز قياس الـ pH مرة ثانية، حيث يظهر تغير على منحني التسحيح. استمر بالتسحيح بعد نقطة النهاية لتحديد منحني التسحيح بصورة افضل. ان نقطة النهاية هي تلك النقطة التي لها اعظم ميل عند رسم الـ pH مقابل حجم الـ HCl (ملاحظة 8).

سجل النسبة المئوية لـ Na_2CO_3 في العينة، وقارن الزمن اللازم لاجراء التسحيح باستعمال نقطة النهاية بقياس فرق الجهد مع الزمن اللازم لنقطة نهاية الدليل اللوني، ثم قدم منحني التسحيح مبيناً فيه pH نقطة التكافؤ، وتعيين نقطة النهاية باستعمال تقنيات المشتقة derivative techniques.

ملاحظات:

1- بالامكان تقدير الـ Na_2CO_3 و/ او $NaHCO_3$ او Na_2CO_3 و/ او NaOH في خلائط باستعمال نقطتي التكافؤ للكاربونات. وللعينات الحاوية فقط على Na_2CO_3 كقاعدة، فان حجم الـ HCl يكون نفسه لكل تسحيح، وللخلائط الحاوية على Na_2CO_3 و/ او NaOH، فان نقطة التكافؤ الاولى تتضمن كلا من Na_2CO_3 (1 = n) و NaOH، بينما تتضمن نقطة التكافؤ الثانية (فرق الحجم بين نقاط التكافؤ الثانية والاولى) تسحيح HCO_3^- الى CO_2 (1 = n).

2- في حالة عدم توفر اجهزة قياس الـ pH، يمكن اجراء طريقة العمل بوساطة الدليل اللوني فقط (بروموكريسول الاخضر او المثيل البرتقالي).

3- استشر المدرس حول مدى التركيب المتوقع، ومثالياً يحتاج التسحيح حوالي 40 مل من الـ HCl. افترض ان العينة تحتوي على النسبة المئوية العظمى لـ Na_2CO_3، واحسب وزن العينة الذي يحتاج الى 50 مل من محلول HCl القياسي.

4- يجب استعمال بيكر لتعيين نقطة النهاية بقياس فرق الجهد ، واستعمال دورق مخروطي Erlenmeyer Flask لطريقة تعيين نقطة النهاية بوساطة بروموكريسول الاخضر.

5- يوصى باضافة دليل بروموكريسول الاخضر الى المحلول المستعمل لتعيين نقطة النهاية بقياس فرق الجهد ، لمتابعة تغيرات اللون كدالة لل pH .

6- في حالة عدم تغير اللون من الاخضر الى الازرق عند الغليان انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3 – 6.

7- من الملائم للطلاب الاشتغال بشكل ازواج ، احدهما يضيف 0.1 عياري HCl ويقرأ السحاحة ، واما الثاني فيقراء جهاز قياس ال PH و يرسم النتائج . ويتبادل الطلبة الادوار لتحليل عينة الطالب الثاني .

8- ومن خلال النقاط التجريبية ، ارسم افضل منحني دقيق ، ومن هذا المنحني الدقيق اقراء Δ PH لاضافة كل 0.1 مل في مجال نقطة النهاية . يسمى رسم Δ PH مقابل الحجم بمنحني المشتقة الاولى first – derivative curve ، ويظهر نهاية عظمى maximum عند نقطة النهاية . ويسمى منحني $\Delta(\Delta pH)$ مقابل الحجم بمنحني المشتقة الثانية second – derivative curve ، حيث يمر خلال الصفر عند نقطة النهاية . ومن الضروري استعمال نتائج دقيقة ، والا فان منحنيات المشتقة الاولى غالبا ماتكون غير منتظمة noisy وغير مفيدة لتعيين نقاط النهاية .

طريقة العمل 3 – 12 : تعيين ال Na_2CO_3 في صودا الغسيل .

Determination of Na_2CO_3 in washing soda

اساسيات : ان اساسيات هذه التجربة هي نفسها التي استخدمت في طريقة العمل 3 – 11 . ويعتبر صودا الغسيل مادة تجارية ، حيث يحتوي 30 الى 40% Na_2CO_3 ، ويمكن ان تتحلل بسهولة الى محتواه Na_2CO_3 بالتسحيح مع 0.1 عياري HCl .

يمكن ان تكون اشارة نقطة النهاية اما الدليل اللوني او طريقة قياس الجهد potentiometric method الموضحة في طريقة العمل 3 – 11 . وللسهولة يوصى باستعمال دليل بروموكريسول الاخضر في التوجيهات المعطات ادناه .

توجيهات : زن حوالي 4 غم من بلورات صودا الغسيل وانقلها الى دورق حجمي سعة 250 مللتر. اذب العينة في حوالي 100 مل من الماء ، ثم خفف الى العلامة وامزجه تماما.

انقل قطفة مقدارها 25 مل ، الى دورق مخروطي Erlenmeyer flask سعة 125 – مللتر بوساطة ماصة حجمية ، واضف 25 مل من الماء وقطرتين من دليل البروموكريسول الاخضر. سحح الى اول تغيير للمحلول من الازرق الى الاخضر، ثم اغلي المحلول لدقائق عدة ، وبرده الى درجة حرارة الغرفة ، وبعد ذلك اكمل التسحيح (ملاحظة 1).

يتم ايجاد تصحيح الانموذج المقارن باضافة 0.1 عياري HCl قطرة فقطرة الى 100 مللتر من 0.05 فورمالي NaCl الحاوي على قطرتين من دليل بروموكريسول الاخضر. اطرح حجم الانموذج المقارن من حجم التسحيح. اجرى اثنين او اكثر من التعيينات المكررة replicate determinations على الاقل.

سجل النسبة لمئوية لـ Na_2CO_3 في عينة صودا الغسيل.

ملاحظات :

1 – عند عدم رجوع لون المحلول الى لون الدليل الازرق بالغليان ، انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3 – 6.

طريقة العمل 3 – 13 : تعيين النايتروجين في الدم المجفف (طريقة كيدال)

Determination of nitrogen in dried blood (Kjeldahl method)

اساسيات : لقد تم شرح طريقة كيلدال لتعيين النايتروجين في الفقرة 9 – 6 من الكتاب النظري. واساسا تعامل العينة الحاوية على نايتروجين عضوي وخاصة البروتينات مع H_2SO_4 ، الذي يحول النايتروجين الى NH_4^+ . تستغرق هذه العملية وقتا طويلا ، ولكن يمكن اسراعها باضافة K_2SO_4 (لزيادة نقطة الغليان) وحفاز Catalyst. بعد ذلك يتم جعل المحلول قاعديا بوساطة NaOH (بعناية !) وتقطر الـ NH_3 من وعاء التفاعل (دورق كيلدال) ، وتجمع في محلول حامض البوريك boric acid ، ثم تسحح البورات borate (BO_2^-) المتكونة حسب المعادلة 4 – 3

$$HBO_2 + NH_3 \rightleftarrows NH_4^+ + BO_2 \quad ...(3-4)$$

مع 0.1 عياري HCl (ملاحظة 1).

يمكن استعمال هذه الطريقة لعينات اخرى حاوية على البروتين، مثل الطحين والحبوب وطعام الكلاب pet foods.

توجيهات: زن عينة ذات حجم مناسب (ملاحظة 2)، وانقلها الى قطعة من ورقة الترشيح. غلف العينة بالورقة، واسقطها في دورق كيلدال سعة 500 – مللتر، ثم اضف 25 مللتر من H_2SO_4 المركز و 10 غم من مسحوق K_2SO_4 والحفاز (ملاحظة 3).

اربط الدورق في موقع مائل في غرفة طرد الغازات hood، وسخن بلطف الى الغليان (ملاحظة 4). استمر بالغليان الى ان يصبح المحلول عديم اللون او مصفر قليلا، وقد يستغرق ذلك ساعات عدة، حيث يعتمد على طبيعة العينة (ملاحظة 5). برد الدورق وحركه عندما يبدأ المتبقي بالتصلب، وخفف بحذر بوساطة 250 مللتر من الماء، ثم برد الى درجة حرارة الغرفة بامرار الماء البارد على الدورق (ملاحظة 6).

ركب جهاز تقطير (انظر الكتاب النظري شكل 9 – 7)، واضف 50 مللتر 4% حامض البوريك (ملاحظة 1) الى دورق الاستقبال receiving flask. ضع دورق الاستقبال في مكان بحيث يمتد طرف الانبوب الموصل adapter بالضبط الى اسفل سطح حامض البوريك، ويجب ان يكون هناك تدوير للماء خلال المكثف condenser. اضف الى العينة محلولا باردا حاويا على حوالي 45 غم من ال NaOH في 75 مللتر من الماء (تعادل وتقطر العينات بصورة منفردة عندما يكون هناك جهاز تقطير واحد فقط) بسكب محلول ال NaOH بحذر الى اسفل احد جانبي دورق كيلدال بينما يكون مائلا ويجب تجنب مزج ال NaOH مع محلول ال H_2SO_4 في الدورق. اعمل هذه المعالجات manipulations بسرعة لتجنب فقدان ال NH_3، واضف عدة قطع من الخارصين المحبب granulated zinc لتقليل التناثر، وقطعة صغيرة من ورقة عباد الشمس، ثم اربط الدورق بسرعة بمصيدة الرش spray trap. امزج المحلول بعناية بالتحريك بحذر، وتأكد من انه قد اصبح قاعديا بالفعل بوساطة ورقة عباد الشمس.

يتم تقطير المحلول في الحال الى ان يصبح الحجم > $\frac{1}{2}$ الحجم الاصلي (ملاحظة 7). وعند اكمال التقطير اوقف التسخين وافصل الجهاز، ثم اشطف داخل المكثف بالماء، وافصل انبوب التوصيل واغسلها بالماء تماما. اضف قطرتين من دليل بروموكريسول الاخضر، وسحح مع 0.1 عياري HCl. تعتبر اشارة نقطة النهاية هي اول تغير في اللون من الازرق الى الاخضر (ملاحظة 8).

سجل النسبة المئوية لـ N في العينة

ملاحظات:

1- كبديل لهذا يمكن ان يحتوي دورق الاستقبال في طريقة التقطير على 50.0 مللتر من 0.1 عياري HCl بدلا من حامض البوريك. تعادل الـ NH_3 قسما من الـ HCl، وتسحح الزيادة منه مع محلول قياسي من 0.1 عياري NaOH باستعمال بروموكريسول الاخضر كدليل.

2- تشاور مع مدرسك حول مجال التركيب المتوقع واية تعليمات للتجفيف، لان عينات الطعام لاتجفف عادة بالفرن، ويوصى باستعمال التجفيف بالهواء air drying.

3- يمكن استعمال عدة مواد كحفاز: بلورة $CuSO_4$، 0.1 غم من Se، 0.3 غم من $CuSeO_3$، 0.5 غم من HgO، او يوصى باستعمال قطرة من الـ Hg، وتعتبر كلها ملائمة. ويمكن اهمال الحفاز ولكن ذلك يؤدي الى زيادة زمن الغليان.

4- عند زيادة الرغوة، اوقف التسخين للحظة.

5- عندما يقل حجم الـ H_2SO_4 بصورة واضحة خلال فترة الغليان الطويلة، يكمل بحذر بوساطة H_2SO_4 اضافي.

6- عند استعمال الزئبق كحفاز، اضف 25 مل من 4% كبريتيد الصوديوم عند هذه النقطة في طريقة العمل.

7- استمر بمراقبة المحلول في المستقبل كي لايصعد الى انبوب التوصيل. ويحدث هذا عند ابعاد التسخين عن جهاز التقطير، والسماح لدورق كيلدال بان يبرد.

8- يوصي بعمل انموذج مقارن، حيث يتضمن ورقة الترشيح بدون العينة. ويجب طرح حجم تسحيح الانموذج المقارن من حجم تسحيح العينة لتعيين حجم الـ 0.1 عياري HCl المكافيء للنايتروجين في العينة.

طريقة العمل 3 – 14:تعيين النيكوتين في التبغ (التسحيح اللاماني)

Determination of nicotine in tobacco (Nonaqueous titration)

اساسيات : يمكن تحسين قوة الحامض او القاعدة بتغير المذيب الذي يمكن استعماله في جعل مدى تسحيحات الحامض – القاعدة الممكنة اكبر، وهذا موضح في الفصل 9. يمكن تقدير الحوامض والقواعد الضعيفة (تلك التي يكون الماء اقوى حامضّية او قاعدية منها) واحد من اكثر التطبيقات المهمة للتسحيحات اللامائية . ان اختيار المذيبات المناسبة يسمح بانجاز هذه التسحيحات في وسط لاماني ، ويعد تحليل التبغ لمعرفة محتواه شبه القلوي alkaloid هو مثال جيد لذلك.

لقد تم تشخيص عدد من اشباه القلويات ومشتقاتها في التبغ . وان اشباه القلويات الرئيسة هي النيكوتين وغير النيكوتين nornicotione ، حيث يكون النيكوتين 90% وغير النيكوتين 8 او 9% ، واشباه القلويات الاخرى 1 او 2% من محتوى شبه القلوي الكلي. نبين ادناه تركيب النيكوتين وثوابت التفكك القاعدية bas dissociation constants :

$CH_2 - CH_2$

$CH \quad CH_2$

N

CH_3

$K_{b_1} = 7 \times 10^{-}$

$K_{b_2} = 1.4 \times 10^{-11}$

في مذيب حامض الخليك الثلجي glacial acetic acid(HoAc) ، تكون ذرات النايتروجين كلتاهما ذات قاعدية كافية لتسحح مع $HClO_4$ كما موضح في المعادلة 5 – 3

$$C_{10}H_{14}N_2 + 2H^+ (HOAc) \rightleftarrows C_{10}H_{16}N_2^{2+} \quad ...(3-5)$$

بالرغم من ان التسحيح يقدر محتوى شبه القلوي الحقيقي ، فانه من المعتاد تسجيله على شكل نسبة مئوية للنيكوتين ، الذي يمثل العامل الاساسي.

التوجيهات : يسبب وجود الماء في التسحيحات اللامائية نتائج مخطوءة erratic results ، لذلك يجب ان تكون جميع الاجهزة خالية من الماء ، وان تشطف الزجاجيات جميعها بالاسيتون ، وتجفف الماصات و السحاحات بالهواء (ملاحظة 1).

حضر بصورة تقريبية 0.05 عياري $HClO_4$ باضافة 1 مللتر من $HClO_4$ المركز الى 250 مللتر حامض الخليك الثلجي. ويتم معايرة المحلول بوساطة فثالات البوتاسيوم الحامضية potassium hydrogen phthalate KHP باتباع طريقة العمل التالية : —

انقل حوالي 1 غم من KHP الى قنينة وزن، وجففها لمدة ساعة الى ساعتين عند 110°م. زن عينات مقدارها 0.2 غم (±0.1 ملغم) وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 125 – مللتر ثم اضف 50 مل من حامض الخليك الثلجي، وسخن بعناية حتى تذوب العينة. برد واضف 4 قطرات من دليل البنفسجي البلوري crystal violet indicator (ملاحظة 2)، ثم سحح لحين الوصول الى نقطة النهاية عند ظهور اللون الازرق البراق bright – blue (ملاحظات 3, 4) احسب عيارية محلول الـ $HClO_4$.

احصل على عينة من التبغ (ملاحظة 5)، وزن عينات مقدارها 3 غم. انقلها الى دوارق مخروطية سعة 250 مللتر، واضف 1 غم من هيدروكسيد الباريوم و 15 مل من هيدروكسيد الباريوم المشبع، ثم حرك الدورق حتى يترطب التبغ تماما، واضف زيادة من محلول هيدروكسيد الصوديوم اذا كان ذلك ضروريا. اضف الى الدورق بوساطة ماصة 100 مللتر من مزيج 90% تولوين toluene – 10 % كلوروفورم chloroform ثم اغلقه بقوة وحرك بشدة لمدة 20 دقيقة. اضف 2 غم من السيليت Celite، وحرك الدورق تماما حتى ينتشر السيليت، ثم اسمح للطبقة العضوية لتنفصل فوق طبقة التبغ – سيليت $Ba(OH)_2$. اسكب القسم الاكبر من المحلول العضوي خلال ورقة ترشيح مخددة fluted filter paper الى دورق مخروطي جاف سعة 125 – مللتر، ثم اضف 2 غم من كبريتات المغنيسيوم غير المائية الى الطبقة العضوية لتجفيفها. حرك الدورق بلطف، واغلقه واتركه جانبا لمدة 15 دقيقة على الاقل، ثم اسكب السائل العضوي خلال ورقة الترشيح المخددة الى بيكر جاف سعة 125 – مللتر. اضف بوساطة الماصة عينة مقدارها 25 – مللتر من هذا المحلول العضوي الى دورق مخروطي جاف سعة 125 – – مللتر ثم اضف قضيب تدوير spin bar، و 4 قطرات من دليل البنفسجي البلوري. سحح مع 0.05 عياري حامض البير كلوريك perchloric acid في محلول حامض الخليك الثلجي، وحرك ببطء اثناء التسحيح. يكون الحجم اللازم صغيرا، حوالي 3 مل، لذلك يجب التسحيح بحذر. يتغير لون نقطة النهاية من اللون الازرق الغامق الى الاخضر

الحشيشي forest green والى الاصفر المخضر، ومن ثم الى الاصفر، ويحدث هذا باضافة 3 الى 4 قطرات، لذلك يجب التسحيح ببطء والتوقف عند ظهور اول لون اخضر.

عند اجراءك للحسابات لاتنسى انه قد تم تسحيح 25 مللتر من الطور العضوي وان n = 2 للنيكوتين، ثم سجل النسبة المئوية للنيكوتين في التبغ، وسجل مصدر عينة التبغ.

ملاحظات :

1 - تحذير: المحاليل المستعملة في هذه التسحيحات سامة. حامض الخليك الثلجي مادة اكالة جدا، وحامض البيركلوريك مؤكسد قوي، يمكنه ان يسبب احتراق تلقائي او انفجار للمادة العضوية. البس قفازات بلاستيكية عند العمل بهذه المحاليل، ويجب اجراء التسحيحات في غرفة طرد الابخرة fume hood.

2 - تحضير دليل البنفسجي البلوري : اذب 0.2 غم من البنفسجي البلوري في 100 مل من حامض الخليك الثلجي.

3 - تكون الحجوم في هذه التجربة صغيرة تماما، لذلك فأن سحاحة سعة 25 - مل مفيدة عند توفرها.

4 - تعمل بضع قطرات فقط على انتقال اللون من الازرق البنفسجي الى الازرق البراق والى الاخضر، ثم الى الاصفر. ويجب ان تكون منتبهاً للتوقف عند اللون الازرق البراق.

5 - يعد تبغ الغليون pipe tobacco الموجود في العلب المصدر الملائم للاستعمال الصيني، ويمكن للطلاب ايضاً استعمال تبغ السيكاير من النوع المتوفر بسهولة. يعد التحليل الذي تم الحصول عليه مقبولاً لتبغ السيكاير، إلا ان تبغ الغليون يحتاج الى عدة ايام من التجفيف بالهواء، لذلك فأن التحليل لايعتمد على عمر العلبة. ويمكن وضع العينات في مجففات desiccators من 3 الى 7 ايام لاتمام التجفيف بالهواء، ويكون فقدان الوزن من 5 الى 10٪ للعينات الجديدة.

طريقة العمل 3 – 15 : تعيين الـ H_3PO_4 في H_3PO_4 التجاري

DETERMINATION OF H_3PO_4 IN COMMERCIAL H_3PO_4

اساسيات: يوجد حامض الفسفوريك بدرجات مميزة مثل 50 و70 و 80٪ H_3PO_4 ، حيث يكون للبروتونين الاولين حامضية كافية للتسحيح إلا ان تغير منحني التسحيح لايكون حاداً تماماً ، مما يجعل الدلائل اللونية غير موثوق بها كمؤشرات لنقطة النهاية ، لذلك يوصى بتعيين نقطة النهاية بالطريقة الجهدية.

تعتبر الحوامض المركزة ممتصة للرطوبة جداً hygroscopic لذلك يكون وزن العينات صعباً. إن طريقة العمل المتبعة تقلل الوقت الذي يتعرض فيه الـ H_3PO_4 للهواء بدون استعمال حاويات خاصة لتحضير العينة.

عند احتواء العينة على الـ H_3PO_4 فقط فأنه يجب تسجيل منحني التسحيح لكلتا نقطتي التكافؤ حتى اذا كانت احداهما كافية ، لان هذا يسمح بمقارنة نقطتي النهاية لمعرفة النقطة المفضلة.

توجيهات : انقل بسرعة الى قنينة وزن جافة ونظيفة حجماً من عينة حامض الفسفوريك (ملاحظة 1) ، بحيث يكون متساوياً لكل العينات المعادة المتوقعة ، وتأكد من ان لقنينة الوزن سداد محكم بشدة مصنوع من زجاج القاعدة ground – glass . زن قنينة الوزن الحاوية على عينة الحامض ، وضع العينة في مجفف. عاير calbirate قطارة للحجوم اللازم لكل تقدير (ملاحظة 2). واضف 50 مل من الماء الى بيكر سعة 250– مل. افتح المجفف ، وافتح قنينة الوزن (بدون اخراجها من المجفف) ، واسحب الحامض بوساطة القطارة الى العلامة المعايرة calbiration mark ، ثم اخرج القطارة واغمرها في الدورق ، واغلق قنينة الوزن والمجفف مباشرة. انقل الحامض الى البيكر واشطف القطارة تماما بالماء لازالة حامض الفسفوريك كله.

اعد وزن قنينة الوزن لتقدير الوزن المنقول من العينة بصورة مضبوطة.

اغمر الكترود زجاجي glass electrode والكترود مرجع كالوميل calomel reference electrode في محاليل منظمة قياسية standard buffer solutions (يفضل 4pH و 9) ، واربطها بجهاز قياس الـ pH. استعمل منظم الميل slope control (أو منظم درجة الحرارة) لتثبيت جهاز قياس الـ pH ، بحيث يقرأ قيم الـ pH في كلتا الحالتين

بصورة صحيحة. اخرج الالكترودات من المنظم، واشطفها تماماً بالماء، واغمرها في محلول العينة. اترك مجالاً كافياً عند القاع لقضيب المحرك المغناطيسي، ثم حرك المحلول وخذ قراءة اولية.

أضف 0.1 عياري NaOH على شكل دفعات من 2 مللتر، واقرأ جهاز القياس (ملاحظة 3)، وكلما بدأ ال pH بالتغير بسرعة اكثر خذ القراءات عند حجوم فاصلة اصغر، استمر بالطريقة نفسها لحين الوصول الى نقطة التكافؤ الثانية لمعرفة منحني التسحيح بصورة افضل. وتعد نقطتي النهاية من النقاط ذات الميل الاكبر (greatest slope) عند رسم ال pH مقابل حجم ال NaOH (ملاحظات 1 و 4).

سجل النسبة المئوية لـ H_3PO_4 في العينة (ملاحظة 1).

ملاحظات:

1 – يمكن تحضير عينات غير طبيعية حاوية على ال H_2PO_4 وحامض قوي مثل HCl عندها تكون الحاجة الى كلتا نقطتي النهاية لتقدير كمية كل حامض موجود، حيث تعطي نقطة التكافؤ الاولى كمية الحامضين الا أن الثانية (فرق الحجم بين نقاط التكافؤ الثانية والاولى) تعطي كمية ال H_3PO_4 لوحده.

2 – يعتمد الحجم اللازم على قوة الحامض وكثافته. ومن جدول 1 – 5 في الكتاب يمكن ملاحظة ان حوالي 0.25 مللتر يكون كافيا لـ H_3PO_4 85%.

3 – انظر الملاحظة 7 لطريقة العمل 3 – 11.

4 – انظر الملاحظة 8 لطريقة العمل 3 – 11.

طريقة العمل 3 – 16: تحضير 0.04 فورمالي EDTA

Preparation of 0.04 F EDTA

اساسيات: يتوفر ملح ثنائي الصوديوم لـ EDTA ثنائي الماء $Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8.2H_2O$ بنقاوة مقاربة لنوعية قياسية اولية primary standard quality (ملاحظة 1)، الا انه يجب ان يجفف قليلا لازالة الماء الممدص adsorbed H_2O دون ازالة ماء التبلور water of hydration. (ملاحظة 2). ومن المحرج انه يجب ان يجري التجفيف عند 80°م لان ماء

التبلور يبدأ بالفقدان بعد 100°م (ملاحظة 3). وبوساطة المادة الجافة يمكن تحضير محاليل الـ EDTA القياسية بصورة ثابتة.

توجيهات: جفف الـ $Na_2H_2Y.2H_2O$ ذو وزن صيغة = 372.2) النقي الثنائي الماء عند 80°م لمدة 30 دقيقة، وبرده الى درجة حرارة الغرفة. ثم زن حوالي 3.8 غم (± 1 ملغم) وانقله الى دورق حجمي سعة 250 — مللتر (ملاحظة 4) باستعمال قمع المسحوق powder funnel. وبوساطة الماء المقطر اغسل اية كمية من الكاشف متبقية على القمع لتنتقل الى الدورق، ثم اضف 150 مللتر من الماء، وحرك الى ان يذوب الـ EDTA كله، ثم خفف الى العلامة بوساطة الماء (ملاحظة 5).

ملاحظات:

1 — للعمل بدقة عالية يجب تنقية المواد التجارية حسب طريقة العمل المنشورة من قبل او. جي. بلاديل W.J. Blaedel واج. تي. نايت H.T. Knight تنقية وصفات ملح اثيلين ثنائي الامين رباعي حامض الخليك ثنائي الصوديوم كمادة قياسية اولية Analytical Chemistry, 26: 741 (1954)

2 — كبديل لهذا يمكن الافتراض ان الكاشف يحتوي حوالي 0.3 % ماء ممدص فيوزن الكاشف بدون تجفيف.

3 — كذلك يوجد الملح اللامائي anhydrous salt او يمكن تحويل الملح الثنائي الماء الى ملح لامائي.

4 — يمكن تحضير محلول اكثر تخفيفا 0.01 فورمالي EDTA بنقل الوزن نفسه الى دورق حجمي سعة لتر واحد بدلا من دورق سعة 250 — مللتر. ويفضل المحلول اكثر تخفيفا لتقدير عسرة الماء water hardness.

5 — وكبديل، يمكن تحضير محلول EDTA تقريبي 0.04 فورمالي، ثم يقايس بعد ذلك مقابل $CaCO_3$ قياسي اولي باستعمال طريقة العمل 3 — 17.

طريقة العمل 3 — 17 : تعيين CaO في عينة كاربونات

Determination of CaO in a carbonate sample

اساسيات : تم شرح تسحيحات تكوين المعقد complexometric titrations في الفصل العاشر من الكتاب النظري. وتم الاشارة الى ان ايونات الفلزات كلها تكون معقدات بنسبة 1: 1 مع ال EDTA ، لذلك فانه من الاسهل استعمال الفورمالية formality والمللي مولات millimoles بدلاً من النورمالية normality والمللي مكافئات milliequivalents.

يوجد الكالسيوم عادة على شكل كاربونات (على سبيل المثال حجر الكلس lime stone) ويمكن ان يكون في وجود كمية محسوسة من المغنيسيوم. ان تسحيح ال EDTA الاعتيادي عند pH = 10 باستعمال ايروكروم الاسود eriochrome black T كدليل لايفرق بين ال Ca وال Mg ، ويعني انه يتم ايجاد مجموع الاثنين. ومع ذلك فانه بالتسحيح عند pH = 12 وباستعمال دليل هيدروكسي النفثول الازرق hydroxy naphthol blue يمكن للشخص المحلل تسحيح الكالسيوم في وجود المغنيسيوم. فالمغنيسيوم عند pH = 12 او 13 يكون $Mg(OH)_2$ ، الذي يمنع تداخله ، الا انه يجب اجراء التسحيح بسرعة لمنع ازالة الكالسيوم بالترسيب المشارك Coprecipitation ، وكذلك فان الزيادة من EDTA تبدأ بتكوين معقد مع المغنيسيوم ، وتكون نقطة النهاية اقل وضوحا.

يمكن ان يكون تثبيت ال pH عند 12 او 13 اكثر صعوبة مما يبدو، لان الالكترود الزجاجي القياسي يبدأ باظهار خطأ قلوي محسوس عند pH اعلى من 12 ، لذلك فان التعليمات تشير الى التثبيت عند pH = 7 ، ومن ثم اضافة قاعدة كافية لجعل ال pH = 12 او 13 . ان اضافة السكروز sucrose تمنع التداخل الناتج من الكميات الصغيرة للحديد التي قد تكون موجودة في العينة.

كما تم شرحه في الفقرة 10 — 3 من الكتاب النظري ، فانه كلما كانت اشارة نقطة النهاية اقرب الى نقطة التكافؤ كلما كان تحول الدليل كلياً الى الشكل الازرق ، ويجب اضافة ال EDTA الى حد لايمكن ملاحظة اي تغيير اضافي للازرق الارجواني الى الازرق.

توجيهات : زن عينات مقدارها 0.25 غم من الكاربونات المجهولة ، وانقلها الى بيكرات سعتها 250 – مللتر (ملاحظة 1) ، ثم اذبها في اقل كمية من 6 فورمالي HCl ، واضف اليها 10 مل من الماء ، ثم اغلي المحلول وبرده ، وخفف الى 100 مل بالماء ، ثم اضف 20 مل من 0.04 فورمالي EDTA (ملاحظة 2). اضف 1 فورمالي KOH (او NaOH) قطرة فقطرة حتى تصبح ال pH = 7 (ملاحظة 3) بعد ذلك اضف 1 مللتر من 20 % محلول السكروز، و 2 مللتر من 0.2 فورمالي K_2CO_3 و 15 مللتر من 1 فورمالي KOH. ومن ثم اضف 200 ملغم من دليل هيدروكسي النفثول الازرق (ملاحظة 4). اضف قضيب محرك ، وحرك عل محرك مغناطيسي.

سحح مباشرة مع 0.04 فورمالي EDTA الى ان تصل الى لون ازرق صافي. وتأكد بانك تسحح من ازرق غامق (ارجواني) الى ازرق وسط صافي (ملاحظة 5).
سجل النسبة المئوية لـ CaO في العينة.

ملاحظات

1– يتم تحليل عينات الكاربونات عادة بدون تجفيف. استشر المدرس.

2– ان اضافة ال EDTA تقلل من الكمية المضافة في التسحيح ، ويجب ان لاتهمل في الحسابات. ويضاف ال EDTA لتقليل زمن التسحيح. وفي حالة تحول الدليل الى اللون الازرق بدلاً من الوردي فان التسحيح يحتاج الى اقل من 20 مللتر من ال EDTA. زد حجم العينة او احذف الزيادة من ال EDTA عند هذه المرحلة ، وكذلك عندما يحتاج التسحيح النهائي الى > 20 مللتر من ال EDTA ، فانه يوصى باضافة حجم اكبر من ال EDTA عند هذه النقطة.

3– يفضل استعمال جهاز قياس ال pH، ولكن يمكن استعمال ورقة عباد الشمس. تأكد من شطف الالكترودات جيداً بالماء المقطر، ثم اضف الغسول الى العينة.

4– يوجد الدليل في قنينة صيدلية ككاشف صلب مخفف ويستعمل مباشرة ، ويمكن استعمال محاليل بدلاً من الصلب ولكنها غير مستقرة لفترة طويلة من الزمن.

5– عندما تعتقد بانك وصلت الى نقطة النهاية ، اقرأ السحاحة ومن ثم أضف قطرة واحدة اكثر من ال EDTA . وفي حالة عدم ملاحظة تغير اضافي في اللون فانك تكون قد وصلت نقطة النهاية .

وعندما يصبح اللون أزرق فاتح أستمر بهذه الطريقة الى حين عدم حدوث تغيير اضافي في اللون .

طريقة العمل 3 – 18 : تعيين عسرة الماء

Determination of water hardness

أساسيات : ان سبب العسرة في الماء بصورة أساسية هو وجود ايونات Ca^{2+} وMg^{2+} ، ويمثل مجموع الاثنين عسرة الماء التي يمكن قياسها بسهولة بالتسحيح مع ال EDTA عند pH=10 ، باستعمال ايروكروم بلاك T كدليل .

كما تم شرحه في الفقرة 10 – 3 من الكتاب النظري ، فانه كلما كانت أشارة نقطة النهاية اقرب الى نقطة التكافؤ، كلما كان تحول الدليل كليا الى الشكل الأزرق. ويجب أضافة ال EDTA الى حد لايمكن ملاحظة اي تغيير اضافي للأزرق الارجواني الى الأزرق .

تسجل النتائج تقليدياً على شكل اجزاء لكل مليون من parts per million of $CaCO_3$ $CaCO_3$ (مليغرامات لكل لتر) حتى في حالة احتواء الماء على كميات محسوسة من المغنيسيوم . وان تسجيل أيونات الفلزات المسححة على شكل ملي مولات لكل لتر يكون اقل سبباً للخطأ .

توجيهات : احصل على عينة ماء عسر hard water (ملاحظة 1) كبيرة بما فيها الكفاية بحيث يمكن الحصول على قطفات عدة aliquots مقدارها 100 مللتر. انقل القطفات الى دوارق مخروطية سعة 250 – مللتر (ملاحظة 2) ، وحمضها بعدة قطرات من HCl . اغلي لعدة دقائق لازالة ال CO_2 ، وبرد الى درجة حرارة الغرفة ، ثم عادل (ملاحظة 3) بوساطة 1 فورمالي KOH (او NaOH) ، بعد ذلك اضف 2 مللتر من منظم حامضية ذي pH = 10 (ملاحظة 4) و 3 الى 4 قطرات من دليل ايروكروم اسود (ملاحظة 5) .

سحح مع 0.01 فورمالي EDTA الى ان تصل الى لون ازرق صافي (ملاحظة 6).
سجل كمية $CaCO_3$ بالاجزاء بالمليون (مليغرامات لكل لتر) من عينة الماء.

ملاحظات:

1- قد يرغب الطلاب في جمع عينات من مصادر مختلفة، تتضمن مجموعة طبيعية من الماء فيما اذا كان ذلك ملائماً. يحتوي ماء المحيط على تركيز عال من الاملاح، حيث يمكن استعمال قطفات مقدارها 5 مل، ويجب اضافة 95 مل من الماء لجعل الحجم مكافئاً. وكبديل، في حالة وجود 0.04 فورمالي EDTA يمكن اخذ قطفات من ماء البحر مقدارها 20 او 25 مل.

2- في حالة استعمال جهاز قياس الـ pH لتثبيت الـ pH، فانه من الاكثر ملائمة استعمال بيكرات سعة 250 - مللتر بدلا من الدوارق.

3- يمكنك استعمال جهاز قياس الـ pH لتثبيت الـ pH، مع التأكيد على شطف الالكترودات بالماء المقطر. ويمكن استعمال دليل لوني مثل المثيل الاحمر، الا انه يجب الاخذ بنظر الاعتبار ان وجود دليل لوني للـ pH سوف يشوش التغير اللوني الملاحظ خلال التسحيح.

4- تحضير منظم ذو pH = 10 : اضف 70 غم من NH_4Cl الى 570 مل من الامونيا المركزة، وخفف الى لتر.

5- تحضير محلول دليل ايروكروم اسود T : اذب 0.2 غم من مسحوق الصبغة في مزيج من 15 مللتر من ثلاثي ايثانول امين triethanolamine و 5 مللتر من الايثانول المطلق. والمحلول ليس مستقر جداً، لذا يجب تحضيره كل اسبوعين. وان الخزن في ثلاجة يمدد عمر المحلول.

ان الدليل البديل هو الكالماكيت calmagite. و يحضر على شكل محلول 0.1% (وزن لكل حجم) في الماء، ويبدى تغيرات اللون نفسها لايروكروم بلاك T.

6- في غياب المغنيسيوم يكون تغير لون الدليل بطيئاً، وعند حدوث ذلك اضف 1 مللتر من محلول 0.1 فورمالي EDTA – Mg.

تحضير محلول معقد EDTA – Mg : اضف 2.465 غم من $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ الى 3.722 غم من EDTA ($Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8.2H_2O$) ، واذبه في 50 مللتر من الماء ، ثم اضف قطرة من محلول الفينولفثالين phenolphthalein . اضف 1 فورمالي KOH (او NaOH) الى ان يظهر لون وردي فاتح ، ثم خفف الى 100 مللتر. ان هذا المحلول يجب ان يبدي لون بنفسجي عند معاملته مع محلول منظم ذي pH = 10 ودليل ايروكروم بلاك T . وكذلك فان قطرة واحدة من 0.04 فورمالي EDTA يجب ان تغير اللون الّى الازرق ، واضافة قطرة واحدة من محلول Mg^{2+} المخفف (~ 0.04 فورمالي) يجب ان تغير اللون الى الاحمر. ثم اضف الـ EDTA او محلول الـ Mg^{2+} الى ان تصبح هذه الظروف صحيحة . ان طريقة العمل هذه تثبت التوازن النسبي لـ EDTA: Mg (Mg: EDTA stoichiometry) حتى يصبح بالضبط 1: 1 .

طريقة العمل 3 – 19 : تعيين الـ Ca في الحليب

Determination of Ca in milk

اساسيات : يمكن تقدير محتوى الكالسيوم في الحليب بالتسحيح مع الـ EDTA . وفي هذه الحالة تتم معرفة نقطة النهاية بصورة افضل بوساطة تقنية التسحيح– الراجع back – titration techniqne ، حيث تضاف زيادة من الـ EDTA الى الحليب ، وتقدر الزيادة بالتسحيح مع محلول قياسي للكالسيوم باستعمال دليل هيدروكسيد النفثول الازرق كما في طرائق العمل السابقة ، الا انه هنا يتم التوقف عند اول لون ارجواني خفيف.

توجيهات : زن عينات من الحليب مقدارها 1 غم (± 1 ملغم) ، وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 125 – مللتر (ملاحظة 1) . اضف 10 مل من الماء لاذابة الحليب ، واضف 20 مللتر من 0.04 فورمالي EDTA بوساطة ماصة حجمية ، ثم اضف 15 مل من 1 فورمالي KOH (او NaOH) و 200 ملغم من دليل هيدروكسي النفثول الازرق (ملاحظة 2) .

سحح مع محلول قياسي من 0.024 فورمالي $CaCO_3$ (ملاحظة 3) مع التحريك المستمر. ان اشارة نقطة النهاية هي الملاحظة الاولى للون ارجواني خفيف.

سجل النسبة المئوية لـ Ca في عينة الحليب .

ملاحظات :

1- تعد عينات الحليب المسحوق ملائمة للاستعمال الصيني، حيث تحتوي 1 الى Ca%2. ويمكن استعمال طريقة العمل هذه للحليب السائل، الا انه يجب استخدام عينة مقدارها 10 مل.

2- انظر الملاحظة 4 في طريقة العمل 3 – 7 لاستعمال دليل هيدروكسي النفثول الازرق.

3- تحضير محلول $CaCO_3$ القياسي : زن 0.6 غم من $CaCO_3$ القياسي الاولي (± 0.3 ملغم)، وانقله الى دورق حجمي سعة 250 – مللتر. اذب الـ $CaCO_3$ في اقل كمية من 6 فورمالي HCl ، وخفف الى العلامة

طريقة العمل 3 – 20:تعيين الـ Ca في قشور البيض.

Determinatior of Ca in Eggshells

اساسيات :

تحتوي بيوض الطيور الداجنة على 25 الى 30 ملغم من الكالسيوم ، وان 90٪ منه موجود في صفار البيض ، ومع ذلك تحتوي قشرة البيض على الكالسيوم بكثرة، ويمكن ان تكون عينة مناسبة لتحليل الكالسيوم بالتسحيح مع الـ EDTA. وفي السنوات الاخيرة اصبح محتوى الكالسيوم في بيوض الطيور ذات اهمية بيئية environmental concern ، وقد ادخلت المبيدات الهيدروكاربونية المكلورة Chlorinated hydrocarbon pesticides مثل الـ DDT والديلدرين dieldrin في مجموعة طعام طيور الصيد، ولان هذه الكمياويات تؤثر بصورة سيئة على ايض كالسيوم الطيور avian calcium metabolism، لذلك فقد اصبحت قشور البيض أرق واكثر هشاشة. وفي النتيجة تصبح البيوض التي تصل الى النضوج قليلة.

يوصي بطريقة التعويض المشروحة في الفقرة 10 – 2 من الكتاب النظري، ومع ذلك فان التسحيح المباشر عند pH = 12 المشروح في طريقة العمل 3 – 17 هو البديل المقبول.

توجيهات: ازل الاغشية من قشرة البيض كلها بغمرها وغليانها في 0.5 فورمالي NaOH لمدة 5 دقائق. ثم جفف القشرة في فرن عند 100°م. قس سمك القشرة بوساطة اجهزة قياس مايكروئية

فكية micrometer calipers (اذا كانت موجودة) عند ثلاث مناطق قرب وسط قشرة البيض. زن العينة وانقلها الى بيكر سعة 250– مللتر ثم اذبها في 25 مللتر من 6 فورمالي HCl. واذا كان ضروريا ازل اية مادة عضوية متبقية بوساطة الترشيح، ثم انقل المحلول الى دورق حجمي سعة 250– مللتر. تاكد من شطف البيكر بالماء، واضافة الغسول الى الدورق الحجمي ، ثم خفف الى العلامة.

في كل تجربة ، انقل قطعة مقدارها 10 مللتر الى دورق مخروطي بوساطة ماصة حجمية، واضف 10 مللتر من المحلول المنظم ذي pH=10 (ملاحظة 1)، و 1 مللتر من محلول معقد EDTA – Mg (ملاحظة 2)، و 2 الى 3 قطرات من دليل ايروكروم بلاك T (ملاحظة 3).

سحح مع محلول 0.04 فورمالي EDTA الى ان يتم الوصول الى لون ازرق صافي . وتأكد بانك تسحح من الازرق الغامق (الارجواني) الى ازرق وسط صافي.

سجل سمك القشرة ووزنها وكمية الـ Ca فيها، والنسبة المئوية لـ Ca و $CaCO_3$ في القشرة. اربط بين نتائج الصف لترى هل ان لسمك القشرة علاقة بالنسبة المئوية لـ Ca في القشرة. ولهذه الدراسة يجب الحصول على بيوض مصادر مختلفة (نوعية عالية وواطئة ، وفي مزارع محلية).

ملاحظات:

1– لتحضير محلول منظم ذي pH=10 ، انظر الملاحظة 4 لطريقة العمل 3–18

2– لتحضير محلول معقد EDTA – Mg، انظر الملاحظة 6 لطريقة العمل 3–18.

3– لتحضير محلول الدليل ، انظر الملاحظة 5 لطريقة العمل 3–18.

طريقة العمل 3–21: تعيين الـ Ni و Zn في المحاليل

Determination of Ni and Zn in solution

اساسيات: يتوقع ان اجراء طريقة العمل هذه كجزء من طريقة العمل (6–2) ، حيث يتم فصل الـ Zn من الـ Ni بوساطة التبادل الايوني ion – exchange ، ومع ذلك يمكن

تحليل محاليل ال Ni او Zn بهذه الطريقة. وبسبب تكوين ال EDTA معقدات 1:1 مع ايونات الفلزات كلها فانه يمكن اجراء الحسابات بوحدات الملي مول. ان الدلائل المستعملة في طرق العمل السابقة ل Ca و Mg ليست مرضية ل Ni. ولحسن الحظ هناك عدد كبير من الدلائل الفلزية اللونية metallochromic indicators، وان بروموبايرو كالول الاحمر bromopyrogallol red هو الذي يستعمل لتسحيح ال Ni (يمكن استعمال موريكسايد murixide كبديل)، حيث يستعمل هذا الدليل لتسحيح عدة ايونات فلزية اخرى. ويوصى باستعمال كالماكيت calmagite لتعيين ال Zn عند pH=10، ويمكن استعمال الزايلينول البرتقالي xylenol orange كبديل في حالة اجراء التسحيح عند pH=5.

توجيهات : النيكل Nickel

تكون العينة من المزاح eluate الحاوي على النيكل او قطعه من محلول حاوي على حوالي 1.5 مللي مول من Ni^{2+} .

ركز المزاح الى حجم صغير بالتبخير (انظر الفصل الاول من الكتاب) للتخلص من ال HCl الزائد الموجود في كاشف الازاحة eluting agent للتبادل الايوني، ثم عادل الحامض المتبقي بوساطة 6 فورمالي KOH ، وخفف الى 100 مللتر.

اضف 10 مللتر من منظم الحامضية ذي pH=10 الى المزاح المتعادل (او القطفة المخففة) (ملاحظة 1) و 15 قطرة من محلول دليل البروموبايروكالول الاحمر (ملاحظة 2).

سحح مع 0.04 فورمالي EDTA الى ان يتغير من ازرق الى احمر شرابي.

سجل تركيز ال Ni في العينة السائلة كمللي مولات لكل لتر .

الخارصين Zinc

تكون العينة من المزاح الحاوي على الخارصين او قطفة من محلول حاوي على حوالي 1.5 مللي مول من Zn(11) . خفف القطفة الى 100 مللتر اذا كان ضروريا.

اضف 10 مللتر من منظم حامضية ذي pH=10 (ملاحظة 1) الى المزاج (او قطفة مخففة) و 5 قطرات من دليل الكالماكيت (ملاحظة 3) ثم سحح مع 0.04 فورمالي EDTA الى ان تتم ملاحظة نقطة النهاية الزرقاء (ملاحظة 4).

ملاحظات :

1- لتحضير منظم حامضية ذي pH=10 ، انظر الملاحظة 4 لطريقة العمل 3 – 18

2- لتحضير محلول دليل البروموبايرو كالول الاحمر : اذب 0.05 غم من الصبغة الصلبة في 100 مللتر من 50% ايثانول. وكبديل يمكن استعمال دليل الموريكسايد (%0.2)

3- تحضير الدليل كالماكيت: اذب 0.7 غم من الكالماكيت في لتر واحد من الماء.

ارجع الى طريقة العمل 6–2 اذا كانت طريقة العمل هذه جزء من تجربة كروماتوغرافيا التبادل الايوني.

طريقة العمل 3 – 22 : تعيين الـ CN^- في حمام الطلاء الكهربائي.

Determination of CN^- in plating bath

اساسيات: لاتتضمن جميع تسحيحات تكوين المعقد complexometric titrations الـ EDTA كمسحح titrant. حيث تتضمن بعض العينات الاولية لهذا النوع من طرق العمل الحجمية ليكاندات احادية التكافؤ monodonate ligands مثل CN^-.

تحتوي بعض حمامات الطلاء الكهربائية electroplating baths على CN^- ككاشف لتكوين معقد complexing agent، ويعتمد نوع الطلاء الكهربائي بصورة حاسمة على تركيز الـ CN^- الزائد. وفي طريقة العمل هذه، يقدر الـ CN^- الحر بالتسحيح مع $AgNO_3$. ويعطى التفاعل الذي يحدث بالمعادلة 6–3:

$$Ag^+ + 2CN^- \rightleftarrows Ag(CN)_2^- \quad ...(3-6)$$

ان كل CN^- يمنح مزدوج الكتروني واحد، بينما يكتسب الـ Ag^+ زوجين من الالكترونات . وهكذا n=2 لـ $AgNO_3$ ، وان محلول 0.1 عياري $AgNO_3$ المحضر للتسحيح الترسبي precipition titration (طريقة العمل 3 – 1) يكون 0.2 عياري في طريقة العمل هذه.

بعد اضافة كمية مكافئة من Ag^+ ، فان الزيادة من Ag^+ تكون راسب مع CN^-

$$Ag^+ + Ag(CN)_2^- \rightleftarrows Ag[Ag(CN)_2] \text{ صلب} \qquad ...(3-7)$$

والذي يعمل كأشارة لنقطة النهاية. ومع ذلك فان نقطة النهاية تكون اكثر حدة عند اضافة I^- ، حيث ان الزيادة من Ag^+ تكون AgI الاصفر واقل ذوبانية، والذي يبقى بشكل ضباب منتشر يمكن ملاحظته بسهولة.

توجيهات: بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفة مقدارها 5 مللتر من عينة حمام الطلاء النحاسي copper – plating bath sample الى دورق مخروطي سعة 250 – مللتر، ثم اضف 100 مللتر من الماء و 5 مللتر من 20% NaOH و 5 مللتر من محلول KI 10%.

سحح مع 0.2 عياري $AgNO_3$ الى ان يبقى تعكير قليل اثناء التحريك، حيث يعد هذا اشارة لنقطة النهاية.

احسب كمية الـ CN^- في القطفة، وسجل محتوى السيانيد في حمام الطلاء كاونسات ounces من NaCN لكل غالون من المحلول. وهذه هي الطريقة التقليدية لتسجيل تراكيب حمام الطلاء (ملاحظة 1)

ملاحظات :

1 – ان عوامل التحويل المفيدة لهذا الحساب هي 3785 مللتر /غالون و 28.4 غم/ اونس gloz.

طريقة العمل 3–23: تحضير ومقايسة 0.1 عياري $KMnO_4$

Preparation and standarization of 0.1 $NKMnO_4$

المبادئ: تعد برمنكنات البوتاسيوم $KMnO_4$ عامل مؤكسد واسع الاستعمال وكما موضح في الفقرة 11–7 من الكتاب النظري. يؤدي لونه الشديد الى الحصول على اشارة نقطة نهاية ذاتية، بشرط ان لايكون المحلول المسحح ملونا بلون غامق. مع ذلك فانه يختزل بسهولة بالغبار ومواد عضوية اخرى، وبسبب عدم استقراريته لايوجد على شكل مادة قياسية اولية، لذلك تحضر منه محاليل قياسية تقريبية، ومن ثم تقايس مقابل كاشف قياسي اولي. في المحيط المتعادل يكون ناتج اختزال ال $KMnO_4$ هو MnO_2 غير الذائب. حيث يغلي محلول ال $KMnO_4$ ليتفاعل مع اية شوائب موجودة . ومن ثم يرشح لازالة ال MnO_2 قبل المعايرة.

تعد اوكزالات الصوديوم $Na_2C_2O_4$ احدى المواد القياسية الاولية المستعملة لمقايسة ال $KMnO_4$، الذي يتفاعل كما هو موضح في المعادلة 8–3:

$$5C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^{-} + 16H_3O^{+} \rightleftarrows 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 24H_2O \quad ...(3-8)$$

يجري هذا التفاعل ببطء بعض الشيء، وللتسحيح الجيد تستعمل طرق مختلفة لاسراعه. ومن ابسط الطرائق التي تستعمل في هذه الطريقة هي تسخين المحلول الى 80–90مْ، وابقائه عند $>$ 60مْ خلال التسحيح. من المعادلة 8–3 ، يتبين ان n=2 ل $Na_2C_2O_4$ و n=5 ل $KMnO_4$ (يقل عدد التأكسد ل Mn من +7 الى +2).

توجيهات: زن حوالي 2–3 غم من $KMnO_4$، واذبه في لتر من الماء المقطر. اغلي المحلول لحوالي ساعة واحدة ، ثم غطي المحلول واتركه ليلة واحدة او لمدة 24 ساعة. رشح خلال قمع زجاجي ملبد ذي مسامات دقيقة Fine – porosity sintered – glass fummel (ملاحظة 1)، واخزن محلول ال $KMnO_4$ في قنينة نظيفة ذات سدادة زجاجية ، ويجب خزن محاليل ال $KMnO_4$ في الظلام.

انقل 1 غم من $Na_2C_2O_4$ الى قنينة وزن ، وجففه عند 110 الى 120° م ساعة واحدة ، ثم برده في مجفف. زن عينات مقدارها 0.25 ($\pm$0.1 ملغم)، وانقلها الى بيكرات سعة–

400 مللتر ، ثم اذب ال $Na_2C_2O_4$ في 250 مللتر من 0.9 فورمالي H_2SO_4 ، وسخن الى 80 – 90°م

سحح ببطء (ملاحظة 2) مع ال $KMnO_4$ باستعمال المحرار كقضيب محرك ، وابق درجة الحرارة > 60°م . ان اشارة نقطة النهاية هي الثباتية الاولى للون الوردي (ملاحظة 3) . لقد وجد تصحيح لنقطة النهاية باضافة ال $KMnO_4$ قطرة فقطرة الى حجم 0.9 فورمالي H_2SO_4 مساو الى الحجم الكلي عند نقطة النهاية الى ان يتم الحصول على اللون الوردي نفسه . ويجب طرح حجم الانموذج المقارن من ال $KMnO_4$ هذا من حجم التسحيح للحصول على حجم $KMnO_4$ اللازم لنقطة التكافؤ.

احسب عيارية ال $KMnO_4$ من حجم التسحيح المصحح ووزن ال $Na_2C_2O_4$

لاتسمح ببقاء ال $KMnO_4$ في السحاحة لفترة طويلة من الزمن لانه قد يتكون MnO_2 الذي يترسب على الزجاج وفي المحبس stopcock.يمكن تنظيف ال MnO_2 المترسب كما في الملاحظة 1 .

ملاحظات :

1 – يمكن تنظيف الصفيحة المفتتة بعد خطوة الترشيح بوساطة ١ فورمالي H_2SO_4 حاوي على بعض من 3 % H_2O_2 .

2 – ان الاضافة السريعة لـ $KMnO_4$ تسمح لـ MnO_4^- بالتفاعل من Mn^{2+} (الناتج من المعادلة 8-3) ، مكونة بعضاً من MnO_2 القهواني . ويجب تجنب هذا الشيء ، ولكن عند تكون قسم منه فانه من الضروري الانتظار الى ان يتفاعل ال MnO_2 كله مع ال $Na_2C_2O_4$ قبل المباشرة بالتسحيح .

3 – تعد ال $KMnO_4$ شديدة اللون ، لذلك فانه من الصعوبة ملاحظة السطح الهلالي . ومع ذلك ، تتم قراءة مستوى السطح عادة بوساطة الضوء ، مثل ثقاب محمول بجانب السحاحة ، حيث يمكن قراءة السطح الهلالي.

وبوضوح يمكن استعمال الطريقة نفسها للقياسات كلها .

طريقة العمل 3 -24 : تحضير 0.1 عياري $K_2Cr_2O_7$
Preparation of 0.1 N $K_2Cr_2O_7$

اساسيات : يعد ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ عامل مؤكسد اخر واسع الاستعمال ، ويمكن ان يعوض عن الـ $KMnO_4$ في تسحيحات الاكسدة– الاختزال redox titration العديدة. ومع ذلك ، لايوجد له اشارة لنقطة نهاية ذاتية ، لذلك يجب استخدام دلائل اكسدة– اختزال او تعيين نقاط النهاية بقياس فرق الجهد. ومن ناحية اخرى يعد الـ $K_2Cr_2O_7$ اكثر استقراراً من الـ $KMnO_4$ ، حيث يوجد على شكل كاشف قياسي اولي ، لذلك يمكن تحضير محاليل قياسية بصورة مضبوطة.

توجيهات : انقل حوالي 4.9 غم من الـ $K_2Cr_2O_7$ القياسي الاولي الى قنينة الوزن وجففها لمدة ساعتين عند 150 الى 200°م، ثم بردها في مجفف. وبعد الوزن انقل الـ $K_2Cr_2O_7$ الى دورق حجمي سعة لتر باستعمال قمع المسحوق powder funnel ، واعد وزن قنينة الوزن. اغسل اية $K_2Cr_2O_7$ متبقية على القمع ، وانقلها الى الدورق الحجمي بالماء. اضف حوالي 500 مللتر من الماء ، وحرك الى ان تذوب الـ $K_2Cr_2O_7$ كلها وامزج المحلول جيداً ، ثم خفف الى العلامة وامزجه تماماً.

احسب عيارية الـ $K_2Cr_2O_7$ ($n = 6$).

طريقة العمل 3 -25: تعيين الـ Fe في عينة خام (تسحيح الـ $KMnO_4$)
Determination of Fe in an Ore sample ($KMnO_4$ titration)

اساسيات : يمكن تقدير الحديد في تسحيح اكسدة– اختزال عن طريق اكسدة Fe (II) الى Fe (III) بوساطة مؤكسد oxidant مثل الـ $KMnO_4$ او K_2Cr2O_7 . ولكن يوجد الحديد في خامات الحديد الانموذجية على شكل Fe (III) ، لذلك يجب ان يختزل الى Fe (II) قبل التسحيح. وعادة تستخدم طريقتين : (I) اختزال بوساطة $SnCl_2$ ، و(2) اختزال في عمود مختزل جونز Jones reductor column. وفي طريقة العمل هذه تعطى التوجيهات للاختزال بوساطة $SnCl_2$ (موضحة في الكتاب النظري ، الفقرة 11 -7) ويتبع ذلك التسحيح مع $KMnO_4$. في طريقة العمل 3 -26 ، تعطى توجيهات للاختزال في

عمود مختزل جونز يتبعه التسحيح مع $K_2Cr_2O_7$ ، ولاتعتمد خطوات الاختزال على المسحح لذلك يمكن استعمال طريقة مختزل جونز قبل التسحيح مع الـ $KMnO_4$.

توجيهات : انقل عينة الخام الى قنينة وزنية ، وجففها لمدة ساعة عند 105 الى 110°م . زن عينات ذات احجام مناسبة (ملاحظة 1) ، وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 500 ملتر ، ثم اضف 10 مللتر من HCl المركز و 3 مللتر من محلول $SnCl_2$ (ملاحظة 2) . سخن عند درجة قريبة من الغليان الى ان تتحلل العينة تماماً (ملاحظة 3) . وعندما يرجع المحلول ويصبح اصفر اضف 1 او 2 مللتر اضافي من محلول $SnCl_2$.

بعد التحلل ، اضف 0.1 عياري $KMnO_4$ قطرة فقطرة الى كل عينة الى ان يرجع المحلول ويصبح اصفر، ثم خفف الى حوالي 15 مللتر.

يجب اجراء محلول النموذج المقارن مع محلول العينة ، ويكون حاوياً على 10 مللتر من HCl و 3 مللتر من محلول $SnCl_2$. اضف $KMnO_4$ الى ان يرجع المحلول ويصبح وردي ، ومن ثم عديم اللون بوساطة $SnCl_2$.

عند هذه النقطة اكمل عمل كل عينة لوحدها . سخن المحلول عند درجة قريبة من الغليان ، واضف محلول $SnCl_2$ قطرة فقطرة الى ان يختفي اللون الاصفر، ثم اضف قطرتين زيادة (ملاحظة 4) . برد الى درجة حرارة الغرفة ، واضف بسرعة 10 مللتر من محلول $HgCl_2$ (ملاحظة 5) . ويجب ان يكون هناك كمية صغيرة من راسب ابيض (ملاحظة 6) .

اضف 10 مللتر من محلول $HgCl_2$ الى الانموذج المقارن ، واكمل طريقة التسحيح كواحدة من العينات .

اضف 10 مللتر من محلول $HgCl_2$ الى الانموذج المقارن ، واكمل طريقة التسحيح كواحدة من العينات .

اترك العينة لتبقى 2 او 3 دقائق ، ثم اضف 25 مللتر من كاشف زيمرمان– رينهارت Zimmermann – Reinhardt (ملاحظة 7) و 300 مللتر من الماء . سحح مباشرة ولكن ببطء مع 0.1 عياري $KMnO_4$ ، وان اشارة نقطة النهاية هي اللون الوردي الاول الذي

يستمر لمدة 15 الى 20 ثانية. اطرح حجم تسحيح النموذج المقارن للحصول على التسحيح المصحح.

سجل النسبة المئوية لـ Fe في الخام.

ملاحظات :

1 – يجب ان تحتوي العينات على 200 الى 250 ملغم. استشر مدرسك حول مدى التركيب المتوقع.

2– تحضير محلول $SnCl_2$: اذب 60 غم من $SnCl_2.2H_2O$ (خالي من الحديد) في 100 مللتر من HCl المركز مع التسخين اذا كان ضرورياً. بعد الذوبان خفف الى لتر واحد، واخزنه في قنينة مسدودة بصورة جيدة. ان بعض القطع من ال Sn المطحلب mossy Sn سوف يمنع الاكسدة الهوائية لـ Sn (II).

3 – يجب عدم بقاء الجسيمات الغامقة، الا انه يمكن بقاء متبقي ابيض white residue.

4 – عند هذه النقطة يمكن ان يكون المحلول اخضر فاتحاً، ويمكن ان يكون من الصعوبة التحكم في وقت اضافة ال $SnCl_2$ الكافي. فعندما تكون هناك زيادة من $SnCl_2$ فان القطرات الاضافية سوف لن تغير اللون. وعند اضافة زيادة كبيرة، اضف 0.1 عياري $KMnO_4$ الى ان يصبح المحلول اصفر مرة ثانية، ثم اعد اضافة ال $SnCl_2$.

5 – تحضير محلول $HgCl_2$: اذب 5 غم من $HgCl_2$ في حوالي 100 مللتر من الماء.

6 – عندما لايتكون راسب، او عندما يكون الراسب رصاصي اهمل العينة.

7 – تحضير كاشف زيمرمان– رينهارت : اذب 21 غم من $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ في لتر واحد من الماء، ثم اضف بعناية 40 مل من H_2SO_4 المركز و 40 مللتر من 85 % H_3PO_4، وخفف الى 300 مللتر.

طريقة العمل 3 -26 : تعيين ال Fe في عينة خام (تسحيح $K_2Cr_2O_7$)

Determination of Fe in an ore sample ($K_2Cr_2O_7$ Titration)

اساسيات : كما تمت الاشارة اليه في طريقة العمل 3 -25، فانه يمكن تعيين الحديد باكسدة Fe (II) الى Fe (III) بالتسحيح مع $K_2Cr_2O_7$. في هذه الطريقة يختزل ال Fe(III) الموجود في الخام اولاً الى (II) في مختزل جونس Joncs reductor (موضح في الفقرة 11 -7 من الكتاب النظري). وتستعمل سلفونات ثنائي فنيل امين الصوديوم sodium diphenylamine sulfonate كدليل اكسدة – اختزال لاشارة نقطة النهاية.

وكبديل لذلك يمكن اختزال Fe (II) الى Fc (III) بوساطة $SnCl_2$ كما هو موضح في طريقة العمل 3 -25. ومن الضروري اضافة كاشف زيمرمان – رينهارت، الا انه في التوجيهات ادناه تبدا طريقة التسحيح باضافة H_2SO_4 و H_3PO_4.

توجيهات : انقل العينة الخام الى قنينة وزن، وجففها لمدة ساعة واحدة عند 105 الى 110°م. زن عينات ذات حجم مناسب (ملاحظة 1) وانقلها الى بيكرات سعة 250 – مللتر، ثم اضف 10 مللتر من HCl المركز وسخن الى ان تتحلل العينات تماما (ملاحظة 2).

يجب عمل محلول انموذج مقارن سوية مع العينات يحتوي على 10 مللتر من HCl، ويسخن للفترة نفسها كما للعينات. ومن هذه النقطة فصاعداً عامل الانموذج المقارن كواحدة من العينات.

اضف 15 مللتر من 9 فورمالي H_2SO_4، وبخر في غرفة طرد البخار الى ان تتم ملاحظة ابخرة كثيفة من SO_3، ثم برد الى درجة حرارة الغرفة، واضف ببطء 100 مللتر من الماء (ملاحظة 3).

مرر 200 مللتر من 1 فورمالي H_2SO_4 خلال مختزل جونس (ملاحظة 4)، واهمل المحلول في وعاء الاستقبال، ثم اشطف وعاء الاستقبال بالماء قبل استعماله لجمع عينة الحديد.

مرر 50 مللتر من 1 فورمالي H_2SO_4، واتبع ذلك بامرار العينة خلال العمود المختزل reductor column. اجمع المزاح في دورق مخروطي سعة 500 – مل كوعاء للاستقبال

(ملاحظة 5). اغسل البيكر الحاوي على العينة بخمسة اجزاء من 1 فورمالي H_2SO_4 (مقدار كل جزء 10 مللتر)، ومررها خلال العمود. ثم مرر 100 مللتر من الماء مباشرة خلال العمود (لاتسمح للعمود بان يصبح جافا). اشطف نهاية العمود المختزل بالماء، واضف الغسول الى وعاء الاستقبال.

اضف 10 مللتر من الـ H_2SO_4 المركز و 15 مللتر من 85 % H_3PO_4. برّد، ثم اضف 8 قطرات من محلول دليل سلفونات ثنائي فنيل امين الصوديوم (ملاحظة 6).

سحح مع 0.1 عياري $K_2Cr_2O_7$ حيث تكون اشارة نقطة النهاية هي الظهور الدائمي الاول للون بنفسجي ازرق.
سجل النسبة المئوية لـ Fe في الخام.

ملاحظات:

1 – يجب ان تحتوي العينات على 200 الى 250 ملغم. استشر مدرسك حول مدى التركيب المتوقع.

2 – يجب عدم بقاء الدقائق الغامقة، الا انه يمكن بقاء راسب ابيض.

3 – ابدأ باضافة الماء قطرة فقطرة الى الجانب الاسفل من البيكر، وتأكد من اذابة اية املاح مترسبة على جدران البيكر.

4 – تحضير مختزل جونس Jones reductor: انظر الشكل 11 -8 لتركيب عمود جونس. يجب ان يكون العمود نظيفاً تماماً، وان يدخل صوف زجاجي جديد عند القاع في حالة استعماله كسدادة. اغمر حبيبات الخارصين ذات 20 الى 30 ميش mesh (استشر مدرسك لمعرفة الكمية المناسبة) في 1 فورمالي HCl لمدة دقيقة واحدة، ومن ثم اسكب السائل عن الخارصين. غط الخارصين بوساطة 0.25 فورمالي $Hg(NO_3)_2$ (او $HgCl_2$)، ثم حرك المزيج بشدة لثلاث دقائق.
اسكب الرائق decant، واغسل مملغم الخارصين amalgam عدة مرات بالماء، ثم املأ انبوبة المختزل بالماء، واضف مملغم الخارصين zinc amalgam ببطء الى ان يتم الحصول على طول عمود مناسب (الطول النموذجي 30 سم).

اغسل بسكب 500 مللتر من الماء خلال العمود ، ويجب حفظ مملغم الخارصين دائما مغطى بالماء اثناء الخزن ، وان لاتسمح له بان يصبح جافا اثناء الاستعمال (اسمح للمحلول بان يسيل تدريجياً فوق مملغم الخارصين بحدود 2 الى 3 سم .

5 – يجب ان يكون معدل الجريان خلال العمود المختزل > 100 مللتر/ دقيقة .

6 – تحضير محلول دليل سلفونات ثنائي فنيل امين الصوديوم : اذب 0.2 غم سلفونات ثنائي فنيل امين الصوديوم في 100 مللتر من الماء .

طريقة العمل 3-27 : تعين الـ CaO في حجر الكلس (تسحيح $KMnO_4$)

Determination of CaO in Limestone($KMnO_4$ Titration)

اساسيات : لقد تمت الاشارة لمرات عديدة في الكتاب النظري على انه يمكن استعمال الترسيب كخطوة فصل عند استخدام بعض الطرق الكمية الاخرى. وان احد الامثلة القديمة هو تعيين الكالسيوم بوساطة تسحيح – الاكسدة – الاختزال . تحتوي معادن كاربونات الكالسيوم عادة على كميات من المغنيسيوم فضلاً عن الحديد والالمنيوم وعناصر اخرى . يمكن فصل الكالسيوم بصورة فعلية من المتداخلات interferences بالترسيب على شكل اوكزالات الكالسيوم CaC_2O_4 ، ولكن من الصعوبة تحويل هذا الراسب الى صيغة وزن موثوق بها ، حيث يمكن ان يحتوي على السليكون كشائبة . ومن ناحية اخرى يمكن تسحيح ايون الاوكزالات مع الـ $KMnO_4$ بسهولة .وفي الحقيقة تم استعمال هذه الطريقة لمعايرة الـ $KMnO_4$ في طريقة العمل 3-23 .

وبسبب التوازن النسبي 1 :1 الموثوق به reliable lil stoichiometry بين Ca^{2+} و $C_2O_4^{2-}$ ، فان تعيين الـ $C_2O_4^{2-}$ يؤدي الى تعيين الـ Ca^{2+} بصورة فعلية .

تذوب عينة حجر الكلس في الـ HCl بالرغم من ان طريقة العمل هذه ستبقي السليكا غير ذائبة . حيث ان بعضا من معادن حجر الكلس لاتتحلل تماماً وتحتاج الى الحرق اولا قبل امكان اذابتها بوساطة HCl . عند وجود المغنيسيوم فانه من الضروري اجراء الترشيح الفوري والا يبدأ المغنيسيوم بالترسيب المشارك .

يبدأ الترسيب عند pH ~ 5 لازالة ال Ca^{2+} كميا من المحلول بدون تداخل من مكونات اخرى مثل ال Mg^{2+}. يعد المثيل الاحمر الدليل المناسب لان التغير اللوني transition color يكون حوالي عند pH = 5.

توجيهات: انقل عينة حجر الكلس الى قنينة وزن، جففها عند 110°م لمدة ساعة الى ساعتين، ثم برد واخزن في مجفف. زن عينات مقدارها 0.25 الى 0.3 غم (± 0.1 ملغم)، وانقلها الى بيكرات سعة 250 – مللتر (ملاحظة 1).

اضف 10 مللتر من الماء، ومن ثم اضف بعناية 10 مللتر من ال HCl المركز (ملاحظة 2). اضف 5 قطرات من ماء البروم المشبع (ملاحظة 3)، واغلي لمدة 5 دقائق لازالة ال Br_2 الزائد. خفف الى 50 مللتر بالماء، ثم سخن الى الغليان واضف 100 مللتر من 5% محلول $(NH_4)_2C_2O_4$ الساخن والمرشح، ثم اضف 3 الى 4 قطرات من محلول المثيل الاحمر (ملاحظة 4). اضف 6 فورمالي NH_3 قطرة فقطرة (ملاحظة 5) لترسيب CaC_2O_4 والى ان يتغير الدليل الى لونه الانتقالي (برتقالي اصفر). اترك المحلول لمدة 30 دقيقة وليس اكثر (ملاحظة 6). رشح خلال بودقة زجاجية ذات مسامات وسطية، واغسل لعدة مرات باجزاء صغيرة من الماء المثلج ice water ثم اشطف السطح الخارجي للبودقة ايضا لانه بعد ذلك توضع بودقة الترشيح كاملة مرة ثانية في بيكر سعة 150 – مللتر. اذب الراسب CaC_2O_4 في 200 مللتر من 0.8 فورمالي H_2SO_4.

سخن الى 80–90°م وسحح مع 0.1 عياري $KMnO_4$ كما في طريقة العمل 3 – 23.

ابق درجة الحرارة عند > 60°م. حيث ان اشارة نقطة النهاية هي اللون الوردي الدائمي الاول.

اطرح حجم 0.1 عياري $KMnO_4$ المستهلك من قبل الانموذج المقارن. سجل النسبة المئوية لـ CaO في عينة حجر الكلس.

ملاحظات :

1- اذا كانت عينات حجر الكلس من النوع الذي يجب ان تحرق اولاً ، انقل العينات الموزونة الى بودقات خزفية صغيرة ، وسخن لمدة 30 دقيقة عند 800 الى 900° م. بعد التبريد ضع البودقة في بيكر سعة 250 – مللتر. واضف 5 مللتر من الماء ، ثم اضف 10 مللتر من الـ HCl المركز، وغطي بوساطة زجاجة ساعة ، وسخن الى الغليان. انقل البودقة بوساطة قضيب محرك واشطفها تماماً بالماء اضف الغسول الى بيكر، واكمل طريقة العمل باضافة ماء البروم.

2- يمكن ان تتفاعل عينات الكاربونات بسرعة مع الـ HCl مؤدية الى تناثر قطرات spattering.

3- يؤكسد البروم الحديد الموجود الى Fe (III).

4- تحضير محلول دليل المثيل الاحمر: اذب 0.5 غم من صبغة الكاشف في 300 مللتر من الايثانول وخفف الى 500 مللتر من الماء.

5- اضف قطرة واحدة لكل ثلاث او اربع ثواني.

6- في حالة بقاء المزيج لفترة زمنية اطول فان المغنيسيوم يمكن ان يبدأ بالترسيب عند وجوده.

طريقة العمل 3 – 28 : تحضير ومقايسة 0.1 عياري $Na_2S_2O_3$

Preparation and standarization of 0.1 N $Na_2S_2O_2$

اساسيات : بالرغم من انه يمكن الحصول على ثايو كبريتات الصوديوم ($Na_2S_2O_3 . 5H_2O$) بنقاوة عالية ، فان محاليلها يمكن ان تبدى بعض تفاعلات التحلل (انظر الكتاب النظري الفقرة 11 – 7) ، لذلك فمن الحكمة تحضير محاليل تقريبية ، ومن ثم مقايستها مع كاشف قياسي اولي.

يمكن استعمال كواشف عديدة للمقايسة مثل $K_2Cr_2O_7$ ، $K_3Fe(CN)_6$ ، KIO_3 ، او حتى محاليل قياسية من $KMnO_4$. ان التوجيهات الموجودة هنا هي المقايسة مع KIO_3. حيث يتفاعل KIO_3 مع زيادة من KI لينتج I_3^- ، كما مبين في المعادلة 9 – 3 :

$$IO_3^- + 8I^- + 6H_3O^+ \rightleftarrows 3I_3^- + 9H_2O \quad (3-9)$$

وهكذا فان كل IO_3^- ينتج $3I_3^-$ ، مكافئة لست ذرات من اليود ، لذلك فان n = 6 لـ KIO_3 . تجرى المعادلة 9 – 3 في محلول حامضي فقط ، ويمكن استعمال هذه الحقيقة للمحاليل الحامضية المقايسة .

توجيهات : اغلي لتر واحد من الماء المقطر لعدة دقائق ، ومن ثم برده . اضف حوالي 25 غم من $Na_2S_2O_3 . 5H_2O$ و 0.1 غم من Na_2CO_3 ، وحرك الى ان تذوب البلورات كلها ، ثم انقلها الى قنينة نظيفة (ملاحظة 1) ، واخزنها في الظلام .

انقل 0.6 الى 0.7 غم من KIO_3 القياسي الاولي الى قنينة وزن ، وجففها لمدة ساعة او ساعتين عند 160°م . زن ، ومن ثم انقل الـ KIO_3 الى دورق حجمي سعة 250 – مللتر. اذب في 100 مللتر من الماء ، ومن ثم خفف الى العلامة .

بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات مقدارها 50 – مللتر من محلول الـ KIO_3 الى دوارق مخروطية سعة 250 – مللتر. ومن ثم اضف 2 غم من KI ذي درجة كاشف reagent grade (خالي من الايودات) الى كل عينة ، وحرك بلطف الى ان يذوب ، ومن هذه النقطة فصاعداً يجب اجراء كل محاولة مكررة عند نفس الوقت .

اضف 10 مللتر من 1 فورمالي HCl ، وسحح مع محلول $Na_2S_2O_3$ الى ان يصبح اللون اصفر فاتحاً ، ثم اضف 5 مللتر من محلول دليل النشا (ملاحظة 2) واستمر بالتسحيح . ان اشارت نقطة النهاية هي اختفاء لون معقد النشأ – اليود الازرق .

من وزن الـ KIO_3 في كل قطفة ، احسب العيارية المضبوطة لمحلول $Na_2S_2O_3$.

ملاحظات :

1 – تعد القناني الزجاجي والبلاستيكية مقبولة .

2 – تحضير محلول دليل النشأ : اعمل عجينة بطحن 2 غم من النشأ الذائب و 10 ملغم من HgI_2 في 30 مللتر من الماء . ثم اضف هذا المزيج الى لتر واحد من الماء المغلي ، واستمر بالتسخين الى ان يصبح المزيج صافياً . برد واخزن في قناني مسدودة . وكبديل لهذا يمكن استعمال الدليل الثابت والجاف ثايودين thyodene المصنع من قبل شركة فشر العلمية .Fischer Scientific Co .

طريقة العمل 3 — 29 : تعيين الـ Cu في الصفر

Determination of Cu in Brass

اساسيات : في الفقرة 11 — 7 من الكتاب النظري ، تم الاشارة الى ان Cu(II) يمكن ان يؤكسد I^- الى I_3^- ، وبعد ذلك يمكن ان يسحح مع $Na_2S_2O_3$. يختزل النحاس في العملية الى Cu(I) كما هو موضح في المعادلة 10 — 3 .

$$2Cu^{2+} + 5I^- \rightleftarrows 2CuI\ (\text{صلب}) + I_3^- \quad ...(3-10)$$

لذلك فان n = 1 للنحاس . ويمكن ايضاً استعمال هذا التسحيح لتعيين النحاس في عينات خام النحاس بالرغم من ان ذوبان العينة واستعمال عوامل الحجب masking agents لمنع التداخل من قبل الحديد تجعل الطريقة بعض الشيء اكثر تعقيداً .

ان وجود الراسب CuI خلال التسحيح يؤدي الى نتائج واطئة بسبب امدصاص قسم من اليود . ويمكن منع ظهور نقاط النهاية السابقة لاوانها باضافة KSCN قرب نقطة التكافؤ ، حيث يحول الـ KSCN سطح الـ CuI الى CuSCN ، كما هو موضح في المعادلة 3 — 11 :

$$CuI\ \text{صلب} + SCN^- \rightleftarrows CuSCN\ (\text{صلب}) + I^- \quad ...(3-11)$$

وفي الوقت نفسه يتحرر اليود الممدص . ويجب اضافة الـ KSCN قرب نقطة النهاية لان الـ SCN^- نفسه يختزل اليود ببطء .

توجيهات : زن عينات مقدارها 0.3 غم ، وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 250 — مللتر (ملاحظة 1) ، ثم اضف 5 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 ، وسخن في غرفة طرد الغاز الى ان تتحلل العينة تماماً . اضف 10 مللتر من H_2SO_4 المركز ، وبخر في غرفة طرد البخار (انظر الفصل الاول من الكتاب) الى ان تتم ملاحظة ابخرة كثيفة من SO_3 . برد واضف بعناية 20 مللتر من الماء . اغلي لدقيقة او دقيقتين ، ومن ثم برد .

اضف امونيا مركزة قطرة فقطرة مع التحريك الى ان يتكون معقد النحاس — الامونيا الازرق ، ثم اضف 3 فورمالي H_2SO_4 قطرة فقطرة الى ان يبدأ اللون الازرق بالاختفاء ، وبعد ذلك اضف 2 مللتر من 85% H_3PO_4 برد الى درجة حرارة الغرفة ، ومن هذه النقطة فصاعداً اجر كل محاولة لوحدها في كل مرة .

اضف محلول حاوي على 4 غم من KI في 10 مللتر من الماء الى العينة ، وسحح مباشرة مع 0.1 عياري $Na_2S_2O_3$ الى ان يصبح اللون اصفر خفيف. اضف 5 مللتر من محلول دليل النشأ (ملاحظة 2) ، واستمر بالتسحيح الى ان يزول اللون الازرق تقريباً ، ثم اضف 2 غم من KSCN واكمل التسحيح. ان اشارة نقطة النهاية هي لاختفاء لون معقد النشأ - ايود الازرق.

سجل النسبة المئوية لـ Cu في عينة الصفر.

ملاحظات :

1- لاتحتاج عينات الصفر الى التجفيف. ويحتوي حجم العينة على 70 الى 90% Cu .

2- لتحضير محلول دليل النشأ انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3 - 28 .

طريقة العمل 3 - 30 : تعيين الاوكسجين المذاب (طريقة وينكلر)

Determination of dissolved Oxygen (Winkler method)

اساسيات : ان طريقة وينكلر Winkler method موضحة في الفقرة 11 -7 من الكتاب النظري. واساساً فان الـ O_2 يؤكسد Mn(II) الى Mn(III) ، الذي بعد ذلك يؤكسد I^- الى I_3^- ، حيث يسحح الـ I_3^- مع $Na_2S_2O_3$. ولان O_2 يختزل الى H_2O ، حيث تكون الحالة التأكسدية للأوكسجين هي -2 فان قيمة n لـ O_2 هي 4 .

يتم اخذ العينة عادة بوساطة قناني BOD (الطلب البايولوجي للاوكسجين) bioloyical oxygen demand المصممة بصورة خاصة.

ومع ذلك يمكن استعمال محقنات بلاستيكية plastic syringes سعة 50- مللتر لجمع العينة ، حيث تمنع الاتصال باوكسجين اضافي ، وتنجز فيها التفاعلات الضرورية .

التوجيهات · يوضع حجم صغير من العينة (5 الى 10 مللتر) داخل المحقنة (ملاحظة 1) ، مع وضع نهاية المحقنة الى الاعلى يضغط على المكبس plunger ، حيث يطرد الهواء كله من المحقنة. و مع حمل المحقنة بصورة اعتيادية يدفع المتبقي من العينة بلطف الى ان يصبح المكبس عند قاعدة اسطوانة المحقنة تماما. وهذا يجعل نهاية المحقنة تمتلأ بالعينة تماما الى نهاية الانبوبة البلاستيكية. إن الضغط على المكبس بلطف يجعل السائل في الانبوبة

البلاستيكية ينتفخ قليلا خارج النهاية ، ويجب عمل ذلك قبل غطس الانبوبة في السائل الذي يسحب الى المحقنة ، لمنع تسرب فقاعة صغيرة من الهواء عند نهاية الانبوبة والتي سوف تدخل المحقنة مع المحلول. اغمر الانبوبة البلاستيكية في عينة الماء المراد تحليلها (ملاحظة 2)، ويجب ان تكون حذرا في عدم تسرب الهواء الى الانبوبة. أسحب المكبس ببطء ليسحب المحلول الى المحقنة الى أن يصبح السائل فوق علامة الـ 30مللتر. وفي حالة سحب المكبس بسرعة يحدث هبوط كبير في الضغط مما يؤدي الى تسرب قسم في الهواء وراء ختم المكبس ، وبعد ذلك امسح الانبوبة البلاستيكية بمنديل ورقي ، ثم اطرد العينة من المحقنة بلطف الى ان يصبح المكبس تماماً على علامة الـ 30 مللتر.

وباستعمال التقنية الموضحة اعلاه ، أغمر الانبوبة اسفل سطح كاشف المنغنيز manganese reagent (ملاحظة 3) الموجود في بيكر صغير وذلك لمنع تلوث محلول الام stock solution . ثم اسحب المكبس بلطف الى علامة الـ 35 مللتر لينسحب الـ 5 مللتر من محلول المنغنيز الى المحقنة ، يجب ملاحظة عدم امكان اجراء السحب الزائد وعمل التثبيت الى العلامة ثانية في هذه الحالة او في الاضافات اللاحقة للكواشف بسبب المزج مع العينة). إمزج المحاليل في المحقنة وذلك بالقلب البطئ للمحقنة الى الاعلى والى الاسفل لحوالي دقيقة واحدة. وقبل خطوة المزج هذه يجب سحب المحلول لمسافة قصيرة الى الانبوبة البلاستيكية لمنع الفقدان ، ولكن يجب ارجاعه الى نهاية الانبوبة قبل اضافة الكاشف الاخر.

وبالطريقة نفسها ، اضف 5 مللتر من محلول اليوديد القاعدي (ملاحظة 4) بسحب المكبس الى علامة الـ 40 مللتر بينما تكون نهاية المحقنة مغمورة في الكاشف. ثم امزج هذه المحاليل في المحقنة لحوالي دقيقتين. ويظهر بوضوح خلال جدران المحقنة الراسب الكثيف لهيدروكسيد المنغنيز.

واخيراً ، اسحب 10 مللتر من 0.18 فورمالي H_2SO_4 الى المحقنة بسحب المكبس الى علامة الـ 50 مللتر ، ثم امزج المحاليل تماما وتتم رؤية جسيمات غامقة من الراسب تطفو في المحلول القهوائي– الاصفر. استمر بالمزج الى ان تذوب هذه الجسيمات كلها (ملاحظة 5).

إنقل المحتويات الداخلية للمحقنة الى دورق مخروطي سعة 125 – مللتر، واسحب 5 الى 10 مللتر من الماء المقطر الى المحقنة، واشطف سطوحها الداخلية واضفه الى الدورق مع التأكد من ان المحقنة اصبحت فارغة تماما. سحح محتويات الدورق مع 0.002 عياري ثايوكبريتات (ملاحظة 6) باستعمال 5 مللتر من محلول دليل النشاء (ملاحظة 7).

يجب تعيين محتوى الاوكسجين للكواشف نفسها باجراء طريقة العمل اعلاه، باستعمال 30 مللتر من الماء المقطر بدلا من العينة حيث يجب طرد الاوكسجين منه بامرار النايتروجين فيه. ويمكن عدّ حجم التصحيح الذي يتم الحصول عليه من هذا التعيين كقيمة للانموذج المقارن، وتطرح من قيم التصحيح للعينات كلها قبل اجراء الحسابات.

سجل الاجزاء لكل مليون من O_2 (مليغرامات لكل لتر) في عينة الماء.

ملاحظات:

1– عند استعمال قناني الـ BOD، استشر المدرس لتوجيه التعليمات.

2– يمكن اخذ محقنات بلاستيكية لجمع العينات من الحقل اذا كان ذلك مطلوبا. ويمكن تحضير عينات مختبرية للاستعمال الصيني بامرار O_2 نقي في الماء المقطر لمدة 30 دقيقة (لاحظ درجة الحرارة) وامزجه مع ماء غير مشبع بالاوكسجين deaerated H_2O او ماء مشبع بالهواء لانتاج عينات ذات مستويات مختلفة من الاوكسجين المذاب.

إن ذوبانية O_2 في الماء عند الدرجات الحرارية المختلفة تعطى في الكتب المساعدة handbooks للكيمياء والفيزياء.

3– تحضير كاشف المنغنيز: اذب 14 غم من $MnSO_4 . 4H_2O$ في 250 مللتر من الماء (يفضل ان يكون غير مشبع بالاوكسجين، و يحتفظ بصورة مسدودة وبقوة).

4– تحضير كاشف اليوديد القاعدي: اذب 12.5 غم من KI (او 11.3 غم من NaI) و 6 غم من NaOH في 250 مللتر من الماء (يفضل ان يكون غير مشبع بالاوكسجين، ويحتفظ بصورة مسدودة وبقوة).

5– للعينات الحاوية على تراكيز عالية من الاوكسجين، احيانا لايدخل الراسب كله الى المحلول حتى في حالة المزج التام. ومع ذلك تبقى طريقة العمل تعطي نتائج جيدة.

6- تحضير 0.002 عياري $Na_2S_2O_3$ بنقل 5 مللتر من 0.1 عياري $Na_2S_2O_3$ بوساطة ماصة حجمية الى دورق حجمي سعة 250- مللتر، ثم التخفيف الى العلامة بالماء. لاتحاول خزن هذا المحلول لفترة طويلة من الزمن.

7- لتحضير محلول دليل النشاء، انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3-28.

طريقة العمل 3 -31: تعيين الكلور الموجود في مسحوق القصر

Determination of available chlorine in bleaching powder

اساسيات: يعد هايبوكلوريت الكالسيوم Calcium hypochlorite $[Ca(OCl)_2]$ هو الجزء الفعال في المسحوق القاصر، والذي يحرر الكلور عندما يحمض، كما مبين في المعادلة 3 -12:

$$OCl^- + Cl^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Cl_2 + 3H_2O \quad ...(3-12)$$

يمكن تعيين كمية هايبوكلوريت الكالسيوم الموجودة في المسحوق القاصر باضافة زيادة من KI، الذي ينتج I_3^-، يتبعها التسحيح مع $Na_2S_2O_3$.

$$OCl^- + 3I^- + 2H_3O^+ \rightleftharpoons Cl^- + I_3^- + 3H_2O \quad ...(3-13)$$

كما هو مبين في المعادلة 3-13، يؤكسد آيون الهيبوكلوريت آيونين من اليوديد الى اليود iodine، لذا فان $n = 2$. وعند النظر في طريقة اخرى، فإن تغير حالة التأكسد للكلور يكون من + 1 الى - 1، لذا فإن $n = 2$، ويعد هذا كمثال على ان اشارة رقم حالة التأكسد هي شيء مهم. لاحظ ان $Ca(OCl)_2$ يحتوي على وحدتين من OCl، لذا فإن $n = 4$ ل $Ca(OCl)_2$.

توجيهات: زن بدقة 5 غم (± 1 ملغم) من عينة المسحوق القاصر، وانقلها الى هاون نظيف. اضف قليلا من الماء، وفرك المزيج ليتحول الى عجينة ناعمة، ثم اضف مقدارا آخر من الماء وامزجها جيدا بوساطة مدقة الهاون. اترك المزيج ليستقر، ثم اسكب السائل الحليبي الى دورق حجمي سعة 500 مللتر. اطحن المتبقي بكمية اخرى في الماء، واستمر بالعلمية الى ان يتم نقل الصلب كله الى الدورق الحجمي. اشطف الهاون ومدقة الهاون بالماء، واضف الغسول الى الدورق، ثم خفف الى العلامة وامزجه جيدا. لاتخزن هذا المحلول، ولكن ابدأ مباشرة بطريقة التسحيح.

إنقل قطفات مقدارها 50 مللتر من محلول العينة الى دوارق مخروطية سعة 250 - مللتر بوساطة ماصة حجمية . الى كل منهم اضف 2 غم من KI ذي درجة كاشف (خالي من الايودات)، و 10 مللتر من حامض الخليك الثلجي سحح مباشرة مع 0.1 عياري $Na_2S_2O_3$ الى ان يصبح اللون اصفر خفيف، ثم اضف 5 مللتر من محلول دليل النشأ (ملاحظة 1) ، واستمر بالتسحيح. ان اشارة نقطة النهاية هي اختفاء لون معقد النشأ- اليود الازرق

سجل النسبة المئوية لـ $Ca(OCl)_2$ في المسحوق القاصر.

ملاحظات:

1 - لتحضير محلول دليل النشأ ، انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3 - 28 .

طريقة العمل 3 - 32: تعين كلايكول الاثيلين في مقاوم التجمد

Determinatiom of Ethylene Glycol in Antifreeze

أساسيات : تحتوي محاليل مقاوم التجمد عموماً على 30 الى 50% كلايكول الأثيلين في الماء زائدا بعض من مثبطات التاكل corrosion inhibitors. لكلايكول الاثيلين تركيب مبين في المعادلة 3 - 14، حيث تهاجم مجاميع الـ -OH المجاورة من قبل ايون فوق الايودات periodate ion (الفقرة 11 - 7 من الكتاب النظري)

$$\underset{CH_2}{\overset{OH}{|}} - \underset{CH_2}{\overset{OH}{|}} + IO_4^- \xrightarrow{pH_1} 2H_2CO + IO_3^- + H_2O \quad ...(3-14)$$

بعد ذلك تعين الزيادة من فوق الايودات بتنظيم حامضية المحلول عند pH = 7 الى 8 ، واضافة الـ KI لتكوين I_3^- حسب المعادلة 3 - 15، ثم تسحيح الـ I_3^- مع $Na_2S_2O_3$.

$$IO_4^- + 2H_3O^+ + 3I^- \xrightarrow{pH_{7-8}} I_3^- + IO_3^- + 3H_2O \quad ...(3-15)$$

عند $pH = 7$ الى 8 لاتختزل الـ IO_3^- بوساطة I^-، وهكذا يختزل فوق الايودات من +7 الى +5 في كلتا المعادلتين 14 – 3، 15 – 3، لذا فان n = 2 لـ H_5IO_6، و n = 2 لكلايكول الاثيلين، حيث يؤكسد الكاربون من –1 الى 0، ويحتوي كلايكول الاثيلين على ذرتين من الكاربون.

لايعد حامض البارا فوق الايوديك paraperiodic acid كمادة قياسية اولية ، لذلك يجب مقايسة محاليله. ويتم ذلك بتنظيم الـ pH عند 7 الى 8 بوساطة $NaHCO_3$، واضافة الـ KI لتنفيذ المعادلة 15 – 3، تتبع بتسحيح الـ I_3^- المتحرر مع $Na_2S_2O_3$

توجيهات: تنقل قطفات مقدارها 10 مللتر من عينة مقاوم التجمد الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر بوساطة ماصة حجمية، ثم اضف 10 مللتر من 0.2 عياري H_5IO_6 (ملاحظة 1) الى كل دورق. انتظر 12 دقيقة ليكتمل التفاعل مع كلايكول الاثيلين (معادلة 14 – 3)، ثم اضف الى كل دورق 5 غم من $NaHCO_3$ المذاب في 50 مللتر من الماء و 2 غم من KI.

سحح مباشرة مع 0.1 عياري $Na_2S_2O_3$ الى ان يصبح اللون اصفر خفيف. ثم اضف 5 مللتر من محلول دليل النشأ (ملاحظة 2) واستمر بالتسحيح. ان اشارة نقطة النهاية هي اختفاء لون معقد النشأ – اليود الازرق

سجل عدد الغرامات لكل لتر من كلايكول الاثيلين في عينة مقاوم التجمد.

ملاحظات :

1 – تحضير ومقايسة 0.2 عياري حامض فوق الايوديك:

اذب 6 غم من H_5IO_6 في 250 مللتر من الماء. وامزجه تماما. انقل قطفات مقدارها 10 مللتر الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر بوساطة ماصة حجمية ، ثم اضف الى كل دورق 5 غم من $NaHCO_3$ المذاب في 5 مللتر من الماء و 2 غم من KI.

سحح مباشرة مع 0.1 عياري $Na_2S_2O_3$ الى ان يصبح اللون اصفر خفيف، ثم اضف 5 مللتر من محلول دليل النشأ (ملاحظة 2)، واستمر بالتسحيح. ان اشارة نقطة النهاية هي اختفاء لون معقد النشأ– اليود الازرق.

احسب العيارية المضبوطة لمحلول حامض فوق الايوديك.

2- لتحضير محلول دليل النشأ، انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3-28.

طريقة العمل 3-33: تعيين فيتامين C في عصير البرتقال

Determination of Vitamin C in Orange Juice

اساسيات: يجب ان يخضع محتوى فيتامين C في عصير البرتقال التجاري الى سيطرات قياسية (40 ملغم لكل 100 مل من العصير)، لذلك يعد تعيين حامض L-اسكوربيك L-ascorbic acid (فيتامين C) مهما. يمكن اكسدة حامض اسكوربيك الى حامض ديهايدراسكوربيك L-dehydro- ascorbic acid بوساطة عوامل مؤكسدة كثيرة. ويعتبر N- برومو سكسينميد NBS N-bromosuccinimide واحدا من هذه العوامل، حيث يتفاعل بسهولة كما مبين في المعادلة 16-3:

$$C_6H_8O_6 + C_4H_4O_2NBr \longrightarrow C_6H_6O_6 + C_4H_4O_2NH + HBr \qquad (3\text{-}16)$$

حامض L-اسكوربيك   N- بروموسلينميد   حامض L- ديهايدرو اسكوربيك.   سكسينميد

لقد فقد حامض L- اسكوربيك اثنتين من ذرات الهيدروجين (حالة التأكسد +1) لذلك فان n=2. وفي نفس الوقت استبدال NBS ذرة بروم (حالة التأكسد -1) بذرة الهيدروجين (حالة التأكسد +1)، لذا فان قيمة n = 2 ايضاً.

ان اضافة النشأ زائدا KI يؤدي الى ظهور اشارة نقطة النهاية بصورة مناسبة، وبعد انتهاء التفاعل المعطى في المعادلة 16-3 كميا، فان اضافة زيادة من NBS تؤكسد I^- الى I_3^- ويتكون معقد النشأ- اليود الازرق- الارجواني.

توجيهات: اضف 0.2 غم من حامض الاوكزاليك (ملاحظة 2) الى 30 – 40 مل من عينة عصير البرتقال (ملاحظة 1) ، وحرك الى ان يذوب حامض الاوكزاليك. اضف مساعد مرشح Filter aid كافي الى عصير البرتقال ليكون عجينة رقيقة، ثم رشح هذه العجينة خلال قمع بخنر Büchner f unnle الى دورق نظيف وجاف (ملاحظة 3) ، والان يكون المحلول جاهزاً للتحليل.

يجب تحضير المؤكسد NBS يوميا، ويحضر باذابة 0.2 غم من N– بروموسكسينميد في لتر واحد من الماء، ثم يقايس محلول الـ NBS بتسحيح عينة نقية من حامض الاسكوربيك باتباع طريقة العمل التالية.

زن 50 ملغم من حامض الاسكوربيك (± 0.1 ملغم)، وانقله كميا quantitatively الى دورق حجمي سعة 250– مللتر ، ثم اضف 2 غم من حامض الاوكزاليك ، واملأ بالماء الى العلامة.

بعد اذابة المواد الصلبة. احسب عيارية محلول حامض الاسكوربيك القياسي هذا (ملاحظة 4).

بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات مقدارها 25 مللتر من محلول حامض الاسكوربيك القياسي الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر. يجب ان يحتوي كل دورق على 5 مللتر من محلول 4%KI و 2 مللتر من محلول حامض الخليك 10%، و 3 قطرات من محلول دليل النشأ (ملاحظة 5). خفف بوساطة 30 مللتر من الماء، ثم سحح مع محلول NBS الى ان تتم ملاحظة اشارة نقطة النهاية معقد النشأ – اليود الازرق.

احسب عيارية محلول الـ NBS (ملاحظة 4).

بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات مقدارها 5 مللتر عينة عصير البرتقال المرشح الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر. ويجب ان يحتوي كل دورق على 5 مللتر من محلول 4%KI، و 2 مل من محلول 10% حامض الخليك ، و 3 قطرات من محلول دليل النشأ، ثم خفف بوساطة 30 مللتر من الماء. سحح مع محلول NBS الى ان تتم ملاحظة اشارة نقطة النهاية معقد النشا– اليود الازرق (ملاحظة 6).

سجل عدد المليغرامات من فيتامين C لكل 100 مللتر من العصير

ملاحظات:

1- يمكن استعمال انواع مختلفة من عصير البرتقال كعينات، ولكن تستعمل حافظات perservatives مختلفة والتي يمكن ان تؤثر على ثبوتيتها. وفي الحقيقة يعد تغير محتوى فيتامين C مع فترة الخزن مشروع بحث مفيد للطالب. يجب خزن عينات عصير البرتقال عند 10مْ في حاويات بلاستيكية مختومة.

2- يضاف حامض الاوكزاليك $H_2C_2O_4.2H_2O$ لتثبيت حامض الاسكوربيك، حيث لايتأكسد بالهواء خلال الترشيح.

3- في حالة عدم اجراء التسحيح بسرعة، ازل العصير، واضف اليه كمية قليلة اخرى من مساعد المرشح filter aid. ويجب ان يكون محلول المرشح ذي لون برتقالي فاتح وشفاف تماما.

4- كبديل لهذا يمكن ان يعطي تركيز حامض الاسكوربيك شكل مليغرامات لكل مللتر. بعد ذلك يمكن ان يعطي محلول الـ NBS على شكل ملليغرامات في حامض الاسكوربيك لكل مللتر من NBS (حامض الاسكوربيك كعيار حجمي titer).

5- لتحضير محلول دليل النشأ، انظر الملاحظة 2 لطريقة العمل 3-29.

6- سحح بسرعة لان العوامل المختزلة reducing agents في العصير ستتفاعل ببطء مؤدية الى نقطة نهاية غير واضحة.

في حالة استعمال SO_2 كمادة حافظة preservative فانه يتداخل، ويمكن حجبه masked باضافة 1 مللتر من 2 فورمالي H_2SO_4 و 1 مللتر من 40% محلول فورمالديهيد formaldehyde الى كل قطعة مقدارها 5 مللتر من عصير البرتقال المستعمل للتسحيح.



طرائق عمل كيمياوية طيفية

Spectrochermical Procedures

يتضمن هذا الفصل طرائق عمل لعدة تحليلات مطيافية ضوئية فوق البنفسجية– مرئية والامتصاص الذري. (UV– Visible spectrophotometric and atomic absorption analyses. ويجب على الطالب ان يستعرض المادة في الفصول 12، 14 من الكتاب النظري المتعلقة بطرائق العمل المختبرية قبل اجراء هذه الطرائق. حيث تعطى بعض التعليمات العامة عن عمل المطياف الضوئي spectrophotometer ومطياف الامتصاص الذري atomic absorbance spectrometer، ولكن يجب على الطلاب استشارة المدرس عن طرائق تشغيل الجهاز الخاص في مختبرهم.

طريقة العمل 4–1 : عمل جهاز المطياف الضوئي

Operation of a Spectrophotometer

اساسيات : تعتمد طرائق عمل جهاز المطياف الضوئي على الموديل المتوفر ولكن تعتبر التعليمات المعطاة ادناه لجهاز Bausch and Lomb Spectronic 20 انموذجية للاجهزة المطيافية الضوئية فوق البنفسجية– المرئية، ولكنها ليست للنوع الذي له جهاز مسح scanning type.

اساسا ، يتم اختيار الطول الموجي المناسب ، وبعد ذلك يوضع الانموذج المقارن في ممر الضوء light path ، ويثبت الجهاز ليقرأ 100% نفاذية transmittance (امتصاصية صفر) Zero absorbance . ثم توضع العينة في ممر الضوء ، و تقرأ امتصاصيتها .

توجيهات : تم كتابة هذه التوجيهات بصورة خاصة لجهاز Spectronic 20 المبين في الشكل 13-10 من الكتاب النظري ، لذلك استشر المدرس للتعليمات المناسبة لجهاز المطياف الضوئي المتوفر لديك .

1 - اوصل الجهاز بالكهرباء ، وانتظر 5 الى 10 دقائق لتسخين الجهاز.

2 - حدد الطول الموجي المطلوب للتحليل باستعمال زر السيطرة على الطول الموجي (ملاحظة 1) .

3 - ثبت الجهاز ليقرأ 0% نفاذية بوساطة مسيطر التيار المظلم .

4 - ضع الخلية cuvette الحاوية على محلول الانموذج المقارن في حامل العينة ، واغلق الغطاء . تأكد من تراصف العلامةالمحفورة etched mark على الخلية (او انبوبة الاختبار) مع الخط الموجود على حامل العينة .

5 - ثبت الجهاز ليقرأ 100% نفاذية (امتصاصية صفر) بوساطة زر مسيطر الضوء (مثبت 100%) .

6 - اخرج محلول الانموذج المقارن ، وضع خلية حاوية على محلول العينة في حامل العينة ، بحيث تتراصف كما في حالة الانموذج المقارن.

7 - اقرأ وسجل الامتصاصية من الجهاز (ملاحظة 2) .

ملاحظات :

1 - عند ظهور الطول الموجي المختار في المنطقة الحمراء (> 600 نانومتر) يجب وضع المرشح الاحمر red filter (استشر مدرسك) لمنع تداخل المرتبة الثانية الناتج من المحزز grating .

2 - يجد بعض الطلاب انه من الاسهل قراءة النفاذية (المقياس الخطي linear scale) ، ومن ثم تحويلها رياضيا الى الامتصاصية .

طريقة العمل 4-2 : تعيين الـ Mn في الفولاذ (الاضافة القياسية)

Determination of Mn in Steel (Standard Addition)

اساسيات : تعد هذه الطريقة قديمة ، الا انها لاتزال تجد استعمالا واسع الانتشار بسبب بساطتها النسبية ودقتها العالية high accuracy (± الى 2%). وتعتمد على تحويل فلز المنغنيز في الفولاذ الى Mn^{2+} باذابة الفولاذ في HNO_3 ، وبعد ذلك تكوين ايون البرمنكنات (MnO_4^-) الشديد التلون بالاكسدة بوساطة فوق ايودات البوتاسيوم potassium periodate حسب المعادلة 1 — 4 :

$$2Mn^{2+} + 5IO_4^- + 9H_2O \rightleftarrows 2MnO_4^- + 5IO_3^- + 6H_3O^+ \qquad ...(4-1)$$

يكون محلول البرمنكنات مستقرا تماما في وجود زيادة من IO_4^- ، حيث تنتج مكونات الفولاذ الاخرى القليلة الوانا متداخلة . يتم قياس الامتصاصية عند 525 نانومتر ، ويحجب التركيز العالي لـFe(111) الموجود والذي يمكن ان يتداخل باضافة H_3PO_4 ليكون معقد فوسفات الحديد iron phosphte complex عديم اللون . ويمكن التعويض عن المتداخلات الاخرى المحتملة بعمل عينة من الفولاذ بدون معاملتها مع IO_4^- ، حيث تكون كأنموذجا مقارنا . إن المكونين الاخريين المحتمل وجودهما في الفولاذ واللذين يتم اكسدتها بوساطة IO_4^- ، وينتجان تداخلا في الامتصاصية هما الكروم chromium والسيريوم cerium. يجب استعمال طريقة العمل 4-3 عند وجود كميات كبيرة من Cr (Mn< cr)، ولحسن الحظ فإن Ce ليس بالمكون الشائع في الفولاذ .

يمكن استعمال محاليل قياسية لـ Mn لعمل منحني معايرة calbiration curve ، الذي من خلاله يمكن تعيين النسبة المئوية لـ Mn ، الا انه من المحتمل الحصول على دقة عالية باستعمال طريقة الاضافة القياسية standard addition method ، التي يوصى بها هنا لانها تعوض عن تأثيرات مكونات المحلول matrix effects (انظر الفصل 14) .

توجيهات : زن عينات من الفولاذ مقدارها 0.5 غم (± 1 ملغم) (ملاحظة 1) وانقلها الى بيكرات سعة 250- مللتر ، ثم اضف 50 مللتر من 4 فورمالي HNO_3 ، وسخن بلطف لعدة دقائق مع ابقاء البيكر مغطى بزجاجة ساعة الى ان تذوب العينة . اضف بعناية 1 غم من بيروكسو ثنائي كبريتات الامونيوم ammonium peroxodisulfte $[(NH_4)_2S_2O_8]$ ،

واغلي بلطف لمدة 10 الى 15 دقيقة (ملاحظات 2 و 3)، ثم برد الى درجة حرارة الغرفة، و انقلها الى دورق حجمي سعة 100- مللتر. اشطف البيكر عدة مرات بالماء، واضف الغسول الى الدورق الحجمي، ثم خفف الى العلامة بالماء.

بوساطة ماصة حجمية، انقل ثلاث قطفات مقدارها 20 مللتر الى بيكرات سعة 250- مللتر. تستخدم احداها كأنموذج مقارن والثانية لقياس امتصاصية العينة، والثالثة لقياس امتصاصية العينة زائدا الاضافة القياسية، ثم عامل كل منها حسب الجدول الاتي (ملاحظة 4):

	H_3PO_4 (مل)	Mn القياسي (مل)	KIO_4 غم
قطفة 1 (الانموذج المقارن)	5	0.00	0.0
قطفة 2 (العينة)	5	0.00	0.4
قطفة 3 (العينة + الاضافة)	5	5.00	0.4

اغلي كل محلول بلطف لمدة 5 دقائق، برد، ثم انقله كميا الى دوارق حجمية سعة 50- مللتر. خفف الى العلامة وقس امتصاصية القطفات 2 و 3 باستعمال القطفة 1 كانموذج المقارن.

احسب النسبة المئوية لـ Mn في الفولاذ باستعمال طريقة الاضافة القياسية كما هو موضح في الفصول 12 و 14 من الكتاب النظري.

ملاحظات:

1- ان وزن العينة الموصى هذا مفيد لتراكيز المنغنيز 0.2 الى ١٪. استشر المدرس لمدى التركيب المتوقع، وثبت وزن العينة اذا كان ذلك ضروريا.

2- تؤكسد هذه الخطوة جميع الكاربون الموجود في الفولاذ.

3- اذا كان المحلول ورديا ، او يحتوي على اوكسيد المنغنيز القهواني ، اضـف حوالـي 0.1 غم من بيكبريتيت الصوديوم $NaHSO_3$ sodium bisulfite ، وسخن لخمس دقائق اخرى.

4- تحضير محلول Mn(11) القياسي : اذب 0.1 غم من Mn(11) (± 0.1 ملغم) في 10 مللتر من HNO_3. واغلي بلطف لازالة اكاسيد النايتروجين، ومن ثم برد ، وانقله الى دورق حجمي سعة لتر واحد. اشطف الوعاء جيدا ، واضف الغسول الى الدورق الحجمي. خفف الى العلامة ، واحسب عدد المليغرامات المضبوطة من Mn لكل مللتر .

طريقة العمل 4-3 : تعيين الـ Mn و Cr في الفولاذ

Determination of Mn and Cr in steel

اساسيات : لقد تم الاشارة في طريقة العمل 4-2 الى ان التراكيز الكبيرة من Cr يمكن ان تتداخل في التعيين المطيافي الضوئي لـ Mn في الفولاذ. كما هو مبين في الفصل 12 من الكتاب النظري ، يمكن تقدير n من المكونات بصورة مبدئية في حالة قياس الامتصاصية عند n في الاطوال الموجية .

وقد استعملت هذه الوسيلة في طريقة العمل هذه لتعيين كل من الـ Mn و Cr في الفولاذ. تتكون الاصناف الممتصة absorbing species MnO_4^- و $Cr_2O_7^{2-}$ بالاكسدة بوساطة IO_4^- و $S_2O_8^{2-}$ (تتحفز بوساطة Ag(I) ، وتقاس الامتصاصية عند طولين موجيين 545 نانومتر (حساس اولا لـ MnO_4^- و 440 نانومتر (حساس اولا لـ $Cr_2O_7^{2-}$).

ويتم بعد ذلك حل المجموعة التالية من المعادلات الانية simultaneous equations لتعيين كمية الـ Mn و Cr في عينة الفولاذ :

$$A_{545} = \varepsilon_{545,Mn} bC_{Mn} + \varepsilon_{545,Cr} bC_{Cr} \qquad ...(4-2)$$

$$A_{440} = \varepsilon_{440,Mn} bC_{Mn} + \varepsilon_{440,Cr} bC_{Cr} \qquad ...(4-3)$$

تقدر الثوابت εb باستعمال محاليل قياسية. وبوساطة خلايا اسطوانية cylindrical cuvettes يقدر الناتج εb فقط ، الا ان ذلك وماشابه هو الضروري لحل C_{Mn} و C_{Cr}.

توجيهات : حضر 100 مللتر من كل من 0.01 فورمالي $KMnO_4$ و 0.1 فورمالي $K_2Cr_2O_7$ في 0.5 فورمالي H_2SO_4 لاستعمالها في عمل منحنيات المعايرة . وبوساطة ماصة حجمية سعة 1 مللتر انقل قطفات مقدارها 2 و 3 و 4 و 5 مللتر من كل منها الى دوارق حجمية سعة 100– مللتر. خفف الى العلامة بوساطة 0.5 فورمالي H_2SO_4 ، وامزجها جيدا ، ثم قس الامتصاصات عند 440 نانومتر و 545 نانومتر لكل من المحاليل العشرة. ومن ميل الرسم البياني للامتصاصية مقابل التركيز قدر εb لـ Mn و Cr عند الطولين الموجيين.

زن عينات من الفولاذ مقدارها 0.2 غم (± 0.3 ملغم) (ملاحظة 1) ثم انقلها الى دوارق مخروطية سعة 250- مل. اضف 10 مللتر من الماء و 4 مللتر من H_2SO_4 ، واغلي بلطف في غرفة طرد البخار الى ان ينتهي المحلول تقريبا . اضف 2 الى 3 مللتر HNO_3 ، وسخن الى ان ينتهي المحلول ، ثم بخر الى ان تخرج الابخرة الكثيفة من SO_3 (ملاحظة 2) . برد ، واضف الى كل منها وحسب التسلسل الاتي ، 5 مللتر من H_2SO_4 ، 5 مللتر من H_3PO_4%85 ، 2 مللتر من 0.1 عياري $AgNO_3$ و 60 مللتر من الماء . ثم اضف 2 غم من $(NH_4)_2S_2O_8$ وحرك الدورق الى ان يذوب الملح كله. سخن الى الغليان ، وابقها عند الغليان لمدة 5 دقائق ، ثم برد الى درجة حرارة الغرفة ، وانقل كميا الى دورق حجمي سعة 250 – مللتر. بعد ذلك خفف بالماء الى العلامة.

قس الامتصاصية عند 440نانومتر و 545 نانومتر باستعمال 0.5 فورمالي H_2SO_4 كانموذج مقارن. وبوساطة المعادلات 2-4 و 3-4.

احسب النسبة المئوية لـ Mn و Cr في عينة الفولاذ.

ملاحظات :

1 – ان وزن العينة الموصى به كاف للعينات الحاوية على 0.2 الى 0.8 %Mn و 5 الى 20% Cr . استشر المدرس لمدى التركيب المتوقع ، وثبت وزن العينة اذا كان ذلك ضرورياً .

2 – ان اية مادة صلبة تظهر عند هذه النقطة تذاب ثانية في الخطوة التالية .

طريقة العمل 4 – 4 : تعيين الكلوكوز في مصل الدم

Determination of glucose in blood serum

اساسيات : يتم تعيين متغيرات parameters عديدة في مصل الدم روتينياً في المختبرات السريرية clinical labs بوساطة طرائق عمل مطيافية ضوئية . ومن احد هذه المتغيرات هو تعيين الكلوكوز المبني على تفاعله مع امينات اروماتية اولية primary aromatic amines في حامض الخليك الثلجي . في طريقة العمل الموضحة هنا يستخدم المعقد الازرق – الاخضر المتكون مع اورثو– توليدين o-toluidine (مبين في االمعادلة 4-4) :

(4-4)

$$CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}{}^{\nearrow O}\\{}_{\searrow H}\end{matrix} + C_6H_4(CH_3)NH_2 \rightleftharpoons CH_2OH-(CHOH)_4-C\begin{matrix}{}^{\nearrow N-C_6H_4CH_3}\\{}_{\searrow H}\end{matrix}$$

كلوكوز اورثو– توليدين معقد أزرق– أخضر

يتم تحضير منحني المعايرة بوساطة محاليل الكلوكوز القياسية ، وتعامل امتصاصية عينة الدم بالطريقة نفسها لقياس المحاليل القياسية بالضبط . ومن الامتصاصية يمكن بعد ذلك قراءة مستوى الكلوكوز في الدم مباشرة من منحني المعايرة .

توجيهات : انقل 10 مللتر من كاشف اورثو–توليدين(ملاحظة 1)الى كل من انابيب الاختبار الثمانية (4 لمحاليل المعايرة القياسية و 3 لعينات الدم وواحدة للنموذج المقارن) ، وغطها بوساطة غشاء واقي نوع M(parafilm M) .
انقل 0.1 مللتر من محاليل المعايرة القياسية (ملاحظة 2) ، و قطفات مقدارها 0.1 مللتر من عينة الدم (ملاحظة 3) و 0.1 مللتر من الماء الى انابيب الاختبار المناسبة باستعمال ماصة صغيرة lambda pipet ، ثم غطها مرة ثانية بالغشاء الواقي ، وامزجها جيداً .

ضع الانابيب في ماء مغلي لمدة 7.5 دقيقة بالضبط ، ثم برد بسرعة في ماء مثلج لمدة دقيقتين. اخرجها من الماء المثلج ، وانتظر لمدة 5 دقائق ثم اقرأ الامتصاصية عند 630 نانومتر مقابل النموذج المقارن .

حضر منحني المعايرة برسم امتصاصية المحاليل القياسية مقابل عدد المليغرامات لكل 100 مللتر، ثم اقرأ تركيز كلوكوز عينات الدم من منحني المعايرة. سجل عدد مليغرامات الكلوكوز لكل 100 مللتر من عينة الدم.

ملاحظات :

1 – تحضير كاشف اورثو– توليدين : اذب 12 مللتر من اورثو– توليدين في 188 مللتر من حامض الخليك الثلجي، ثم اضف 0.5 غم من الثايويوريا thiourea.
تحذير: ان هذا الكاشف يحرق الجلد، فيجب غسله مباشرة.

2 – تحضير محاليل المعايرة القياسية : يتم تحضير محلول الكلوكوز الام الحاوي على 1000 ملغم لكل 100 مللتر باذابة 1.00 غم من الكلوكوز في الماء، ويخفف الى 100 مللتر في دورق حجمي.
بعد ذلك تحضر اربعة محاليل قياسية باستعمال محلول الام.
50 ملغم / 100 مللتر: يخفف 5 مللتر من محلول الام الى 100 مللتر

100 ملغم / 100 مللتر: يخفف 10 مللتر من محلول الام الى 100 مللتر.
200 ملغم / 100 مللتر: يخفف 20 مللتر من محلول الام الى 100 مللتر.
300 ملغم / 100 مللتر: يخفف 30 مللتر من محلول الام الى 100 مللتر.
تتوفر عينات مصل الدم المجفف التجارية، مع قيم تحليلية لمكونات الدم العديدة. ويرجع مصل الدم ثانية باضافة 5 مللتر من الماء الى قنينة العينة. ويجب ان يشتمل التقرير على رقم للعينة. تحذير: يجب سحب الدم كله بوساطة اشخاص ذي اختصاصات طبية فقط.

طريقة العمل 4 – 5 : تعيين الـ P في مصل الدم

Determination of P in blood Serum

اساسيات : تعيين مكونات عديده في مصل الدم روتينياً في المختبرات السريرية بوساطة طرق عمل مطافية ضوئية. ومن احد هذه المكونات هو تعيين الفسفور اللاعضوي inorganic phosphorus المبني على تفاعله مع ايون المولبيدات molybdate ion (MoO_4^{2-}) لتكوين حامض متعدد غير متجانس heteropoly acid $H_3PMo_{12}O_{40}$ =

معاملة الحامض المتعدد غير المتجانس مع عامل مختزل reducing agent يتكون معقد ازرق متعدد غير متجانس heteropoly blue complex شديد اللون. وهذا مثال على صنف كيمياوي Chemical species حاوي على عنصر بحالة تاكسدية خليطة mixed oxidation state Mo (VI) و Mo (V). وكثيراً ماتكون مثل هذه الاصناف شديدة اللون. ان العامل المختزل المستعمل في طريقة العمل هذه هو حامض 1 - امينو- 2 - نفثول - 4 - سلفونيك (1_amino - 2 - naphthol - 4 - sulfo nicacid)

يتم تحضير منحني المعايرة بوساطة محاليل الفسفور القياسية، وتقاس امتصاصية عينة الدم المعاملة بالضبط بنفس طريقة المحاليل القياسية. ومن الامتصاصية يمكن قراءة مستوى الفسفور في عينة الدم مباشرة من منحني المعايرة.

توجيهات: تتكون طريقة العمل من خطوات عديدة (ادناه من 1 الى 7)، والتي يجب ان تجرى حسب التسلسل الموصوف لكلا من المحاليل القياسية وعينات الدم. ويجب تحضير الكواشف كافة قبل البدء بالعمل (ملاحظة 1)

1 - بوساطة ماصة مقاسة measuring pipet انقل 9 مللتر من 10 % حامض ثلاثي كلوروخليك trichloroacetic acid الى انبوبة طرد مركزي. وبوساطة ماصة حجمية انقل 1 مللتر من عينة المصل (ملاحظة 2) الى انبوبة الطرد المركزي، بينما تحرك بثبات.

2 - سدها ثم رج بقوة.

3 - انتظر لمدة 5 دقائق، ثم اطرد مركزياً لمدة 5 دقائق.

4 - الى مجموعة من الدوارق الحجمية سعة 25 - مللتر اضف المواد الاتية.

5.0 مللتر من المصل الطافي supernatant serum من الخطوة 3 او محلول قياسي للفسفور (ملاحظة 3) او الماء (الانموذج المقارن).

7.5 مللتر من 10% حامض ثلاثي كلوروخليك ممزوج بالتحريك بلطف.

2.5 مللتر من كاشف حامض المولبيديك molybdic acid reagent (ملاحظة 4) ممزوج بالتحريك بلطف

1.25 مللتر من كاشف حامض امينو نفثول سلفونيك aminonaphtholsulfonic acid (ملاحظة 5) ثم خفف الى العلامة بالماء، وامزج تماماً.

5 – انقل الى انبوبة طرد مركزي ، واطرد مركزيا لمدة 10 دقائق .
6 – انقل السائل الطافي الى خلية ، وقس الامتصاصية عند 660 نانوميتر مقابل الانموذج المقارن .
7 – حضر منحني المعايرة للامتصاصية مقابل مليغرامات الفسفور لكل 100 مللتر من المصل (نذكر بان طريقة العمل تتطلب 1 مللتر فقط من المصل)،وهذه هي الطريقة المالوفة لتسجيل نتائج تحليل الدم .

ملاحظات :

1 – لاهمية الوقت وحفاظاً على الكواشف ، يوصى باجراء التحليل على شكل فرق ، تتكون كل فرقة من ثلاثة او أربعة طلاب . ويمكن تحضير مجموعة واحدة من الكواشف ومنحني قياسي واحد ، وان كل طالب يمكن ان يحلل 1 مللتر من عينة مصل الدم .
يسجل كل طالب القيمة التي قدرها للعينة (ليست القيمة الوسطية للمجموعة) ، ولكن يمكن للطالب استعمال القيم الاخرى للمجموعة لتسجيل ضبط الطريقة precision .

2 – تتوفر عينات مصل الدم المجفف التجارية ، مع قيم تحليلية لمتغيرات الدم العديدة . يسترجع مصل الدم ثانية باضافة 5 مللتر من الماء الى قنينة العينة . ويجب ان يشتمل التقرير على رقم العينة .
تحذير : يجب سحب الدم كله . بوساطة اشخاص ذي اختصاصات طبية فقط .
3 – تحضير محاليل الفسفور القياسية : حضر 500 مللتر من محلول أم حاوي على 10 ملغم من p في 0.05 فورمالي H_2SO_4 باستعمال KH_2PO_4 . ويحتوي هذا المحلول على 00.2 ملغم / لتر من P: استعمل قطفات مقدارها 1 و 2 و 3 و 4 و 5 مللتر من محلول الام هذا ، وخفف الى 10 مللتر بوساطة 10 % حامض ثلاثي كلوروخليك ، ثم امزج جيداً وابدأ مباشرة بالخطوة 4 .
تحضير كاشف حامض المولبيديك : اضف 9 مللتر من H_2SO_4 الى 30 مللتر من H_2O ، برد ، ثم اذب 2.4 غم من مولبيدات الامونيوم

ammonium molybdate في 20 مللتر من الماء ، وامزج المحلولين وخفف الى 100 مللتر.

5 – تحضير كاشف حامض امينو نفثول سلفونيك : اذب 6 غم من $NaHSO_3$ و 100 ملغم من Na_2SO_3 في 40 مللتر من الماء ، واضف 100 ملغم من حامض 1 – امينو –2 – نفثول – 4– سلفونيك ، ثم حركه تماماً. سد الدورق وحرك المحلول ، وانتظر ليستقر اي متبقي موجود (لاترشح) ، ثم اخزن في قنينة زجاجية قهوائية.

طريقة العمل 4-6 : تعيين الـ Fe في ماء الشرب

Determination of Fe in Drinking Water

اساسيات : يمكن تعيين ملوثات عديدة في انواع مختلفة من عينات الماء بطريقة مطيافية ضوئية ، ومن هذه الملوثات هو الحديد. بالرغم من سهولة تعيين الحديد من الماء الملوث الحاوي على > 1 جزء من المليون (ملغم/ لتر) من الحديد فان التنظيمات الفيدرالية Federal regulatiors قد حددت مستوى الحديد بـ > 1 جزء من المليون لمياه الشرب ، لذلك يجب تكوين معقد شديد اللون لتقدير الحديد ، ومن الضروري تنظيف الاجهزة لمنع اخطاء التعيين الايجابية التي تحدث بسبب التلوث.

ان احد معقدات الحديد المستعملة بصورة واسعة هو معقد الحديد)(11)–اورثو– فينانثرولين iron (11)–O–phenanthroline البرتقالي– الاحمر. وكما في اكثر التفاعلات تكوين المعقدات Complexation reactions يجب ان يتنافس ايون الفلز مع H_3O^+،لذلك لايتكون المعقد في المحاليل الحامضية القوية. ومن ناحية اخرى في المحاليل القاعدية يكون عدد من مركبات الفلز (هيدروكسيد والفوسفات والكاربونات واخرى مشابهة) غير ذائبة ويمكن ان تترسب. ولهذه الاسباب فان التوجيهات هنا تدعو الى محلول حامضي ضعيف (pH = 3 الى 4) لتكوين معقد الحديد (11) – اورثو– فينانثرولين.

وفي اكثر الاحيان يوجد الحديد بشكل Fe (111) في عينات الماء ،لذلك يجب اختزاله الى Fe (11) قبل القياس. ويتم ذلك في هذه الطريقة باضافة هيدروكسيل امين hydroxylamine. ويمكن ايضا استعمال هيدروكينون hydroquinone كعامل مختزل.

وفي حالة وجود زيادة من العامل المختزل، فان معقد الـ (11) Fe يكون مستقراً تماماً.
يمكن استعمال طريقة عمل مشابهة لتعيين الـ Fe في مصل الدم.

توجيهات : بوساطة ماصة حجمية، انقل قطفة مقدارها 5 مللتر من محلول الحديد القياسي (ملاحظة 1) الى بيكر، واضف قطرة من بروموفينول الازرق bromophenol blue. ثم اضف محلول 25 % سترات الصوديوم Sodium Citrate قطرة فقطرة الى ان يصل الدليل الى لونه الانتقالي.

يمكن اهمال هذه العينة من الحديد. لاحظ الحجم اللازم، واحسب حجم السترات اللازم لكل مللتر من محلول الحديد القياسي.

الان انقل قطفات مقدارها 1 و 2 و 5 و 10 مللتر من محلول – الحديد القياسي الى دوارق حجمية سعة 100 – مللتر بوساطة ماصات حجمية. اضف 1 مللتر من محلول هيدروكسيل امين (ملاحظة 2)، و 3 مللتر من محلول اورثو– فينانثرولين (ملاحظة 3)، والكمية المناسبة من محلول السترات التي تم تقديرها اعلاه. اتركها لمدة 5 دقائق، ثم خفف الى العلامة. حضر انموذجاً مقارناً بالطريقة نفسها بدون محلول الحديد القياسي ومحلول السترات.

انقل المحاليل القياسية والانموذج المقارن الى خلايا نظيفة (ملاحظة 4) وقس امتصاصية محاليل الحديد القياسية مقابل النموذج المقارن عند 510 نانومتر. حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل المليغرامات من Fe.

بوساطة ماصة حجمية، انقل قطفة مقدارها 10 مللتر من عينة ماء الشرب الى بيكر، واضف قطرة من بروموفينول الازرق، ثم اضف اما 25 % سترات الصوديوم (اذا كانت عينة الماء حامضية)، او اكثر ملائمة 0.1 فورمالي H_2SO_4 (اذا كانت عينة الماء اعلى من pH = 4) قطرة فقطرة الى ان يصل الدليل الى لونه الانتقالي. ترمى هذه العينة ولكن يتم ملاحظة الحجم اللازم ويحسب الحجم اللازم لكل مللتر من العينة.

والان انقل بوساطة ماصة حجمية قطفة مقدارها 50 مللتر من عينه ماء الشرب (ملاحظة 5) الى دورق حجمي سعة 100 – مللتر، ثم اضف 1 مللتر من محلول هيدروكسيل امين، و 3 مللتر من محلول – اورثو– فينا نثرولين، وثبت الـ pH كما تم تقديرها اعلاه. اتركها لمدة 5 دقائق ثم خفف الى العلامة.

انقل العينة الى خلية نظيفة ، وقس الامتصاصية مقابل النموذج المقارن المستعمل اعلاه . ومن منحني المعايرة اقرأ عدد مليغرامات الحديد في القطفة المستعملة .

اعد القطفات الاضافية من العينة ، وثبت الحجم حيث تقع الامتصاصية في المدى نفسه كما للمحاليل القياسية .

سجل اجزاء لكل مليون (مليغرامات لكل لتر) من الحديد في عينة الماء

ملاحظات :

1 – تحضير محلول الحديد القياسي : اذب 356 ملغم من كبريتات الحديدوز الامونيا كي Ferrous ammonium sulfate $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 . 6H_2O$ ، وانقلها الى دورق حجمي سعة 500 مللتر. اذبها في 100 مللتر من الماء الحاوي على 1 مللتر من 6 فورمالي H_2SO_4 ، وخفف الى العلامة ، ثم امزجه تماماً.

2 – تحضير محلول هيدروكسيل امين : اذب 10 غم من هيدروكلوريد هيدروكسيل امين hydroxylamine hydrochloride $H_2NOH . HCl$ في 100 مللتر من الماء ، وثبت الـ pH الى 4.5 بوساطة سترات الصوديوم .

3 – تحضير محلول اورثو– فينا نترولين : اذب 0.3 غم من اورثو– فينا نترولين احادي الماء monohydrate في 100 مللتر من الماء ، واخزنه في الظلام . اهمل المحلول عندما يصبح ملوناً .

4 – بسبب حساسية الطريقة ، تكون الزجاجيات الوسخة هي المصدر الاولي للخطأ ، لذلك يوصى بتنقيع الزجاجيات كافة في 5 فورمالي HNO_3 لمدة ساعة او ساعتين يتبعه شطفها بالماء المقطر لمرات عدة . وقبل ملأ الخلايا يجب شطفها مرتين او ثلاث بوساطة المحلول المراد قياسة .

5 – باتباع هذه التعليمات يفترض ان يكون تركيز الـ Fe حوالي جزء واحد من المليون او اقل . وفي حالة كون مدى التركيب المتوقع اعلى بكثير استعمل قطفة اصغر.

طريقة العمل 4-7 : تعيين الـ HNO_3 في ماء المطر

Determination of HNO_3 in Rainwater

اساسيات : يحتوي ماء المطر على كميات ضئيلة من trace amounts من الملوثات ، وخاصة H_2SO_4 و HNO_3 ، حيث يعدان من المساهمين الاولين primary Contributors للمطر الحامضي acid rain . ان احدى الطرائق لتعيين النترات nitrate في الماء مبنية على اختزال النترات الى النتريت nitrite (NO_2^-) عند pH = 10 بوساطة عمود مختزل الكادميوم Cadmium reductor column (مشابه لمختزل جونس) بعد ذلك تعاني النتريت تفاعلات خاصة وعالية الحساسية مع صيغة الازو azo dye reactions ، والتي تؤدي الى تكوين اصناف شديدة اللون .

يمكن استعمال طريقة العمل الاساسية هذه لتعيين النترات في ماء البحر.

توجيهات : اضف عدة بلورات من Na_2SO_3 الى عينة الماء (ملاحظة 1) لتثبيت الـ pH عند حوالي 10 ، وانقل كمياً قطعة مقدارها 10 مللتر من عينة الماء الى عمود مختزل الكادميوم الملغم Cadmium amalgam reductor column (ملاحظة 2) . اسمح للعينة للسريان خلال العمود ، واجمع المزاح في دورق حجمي سعة 25 – مللتر، ثم اغسل العمود بوساطة خمسة اجزاء من الماء المقطر (كل جزء 2 مللتر) . في حالة توفر عينة كافية اعمل عينات مكررة .

بوساطة طريقة العمل اعلاه ، اختزل قطفات مقدارها 10 مللتر من محاليل النترات القياسية (ملاحظة 3) حاوية على 0.5 و 1.0 و 1.5 جزء لكل مليون (مايكروغرام/ مل) من NO_3^-. ثم حضر انموذجاً مقارنا باستعمال قطفة مقدارها 10 مللتر من الماء المقطر.

اضف 1 مللتر من كاشف حامض السلفانيليك Sulfanilic acid (ملاحظة 4) الى كل منها ، وامزجها جيداً . وبعد ثلاث دقائق ، اضف 1 مللتر من كاشف هيدروكلوريد – N – (1 – نفثيل)– اثيلين ثنائي امين N- (1-naphthyl)-ethylenediamine hydrochloride (ملاحظة 5) ، امزجها ، وغطيها واتركها لمدة 20 دقيقة ليظهر اللون . خفف الى العلامة ، وامزجها تماماً ، ثم انقلها الى خلية نظيفة ، وقس الامتصاصية عند 535 نانوميتر مقابل الانموذج المقارن .

حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل المايكروغرامات من NO_3^- وقدر كمية النترات في عينة ماء المطر. ثم سجل اجزاء لكل مليون (مايكروغرامات لكل مللتر) من NO_3^- في العينة.

ملاحظات :

1 . يمكن جمع عينات ماء المطر بوضع قمع ذي قطر 4 انجات في قنينة سعة200 مللتر. ان هطول المطر > 0.2 إنج يؤدي الى جمع > 20 مللتر من العينة، وهذا كاف لطريقة العمل. ويجب ان تكون قنينة الجمع > 18 إنج اعلى من سطح الارض لمنع جمع المطر المتناثر، ويجب ايضا وضعها في مكان مفتوح خارج البنايات والشوارع والاشجار. وفي حالة ترك القنينة خارجاً يجب تنظيفها كل يوم لمنع تجمع الاوساخ والحشرات التي يمكن ان تؤدي الى اخطاء محددة.

2 . يمكن عمل عمود مختزل الكادميوم الملغم كما هو مبين في الشكل 11 -8 من الكتاب النظري بالنسبة لعمود مختزل جونس. يجب ادخال سدادة من الصوف الزجاجي في القاع ومن ثم يحشى العمود جيداً بالكادميوم الممزوج بالزئبق باضافة اجزاء صغيرة في كل مرة، مع ضرب العمود بلطف.
يحضر الكادميوم الممزوج بالزئبق من مسحوق الكادميوم واسع الشبيكات coares-mesh او من برادة الكادميوم وتصنع ببرد اصابع الكادميوم stick cadmium بوساطة مبرد قاطع خشن.
(تحذير: يعتبر الكادميوم سام. فالبس قفازات ويفضل استعمال حاجب للتنفس عند اجراء البرد). انقل حوالي 10 مللتر من المسحوق او البرادة الى دورق مخروطي سعة 125 – مللتر، واغسل بالاسيتونacetionلازالة الدهن. اشطف جيداً بالماء المقطر، ثم غطها بوساطة 75 مللتر من محلول 0.5% $HgCl_2$، وحرك بين فترة واخرى لمدة 10 دقائق.
افصل بالسكب decant محلول الـ $HgCl_2$، واغسل لمرات عدة بالماء المقطر الى ان يصبح الغسول صافياً، ثم اخزن تحت الماء لحين الاستعمال.
اغسل العمود جيداً بالماء، ولاتدعه ابدا يجف وان معدل السريان المناسب هو حوالي 1 مللتر/ دقيقة.

3 . تحضير محاليل النترات القياسية : يحضر محلول ام حاوي على 1000 جزء لكل مليون من NO_3^- باذابة 163 ملغم من KNO_3 الجاف في الماء ، ويخفف الى 100 مللتر في دورق حجمي . تحضر المحاليل التي يتم العمل بها في طريقة العمل بتخفيف محلول الام القياسي ، ويجب اضافة عدة مليغرامات من Na_2CO_3 الى كل محلول لتثبيت الـ pH الى حوالي 10 . لاتحاول ان تخزن المحاليل القياسية لفترة طويلة من الزمن .

4- تحضير كاشف حامض السلفانيليك : اذب 1 غم من حامض السلفانيليك في 80 مللتر من الماء الساخن ، واضف 10 مللتر من HCl وخفف الى 100 مللتر.

5 . تحضير هيدروكلوريد N – (1 – نفثيل) – اثيلين ثنائي امين :
اذب 0.1 غم من الكاشف ($C_{10}H_7NHCH_2NH_2 . 2HCl$) في 50 مللتر من الماء زائدا 5 مللتر من 1 فورمالي HCl . ثم رشح في قنينة حجمية سعة 100 – مللتر ، وخفف الى العلامة واخزن في قنينة كهوائية .

طريقة العمل 4 – 8 : تعين النتريت في اللحم

Determination of Nitrite in Meat

اساسيات : يستعمل نتريت الصوديوم sodium nitrite ونترات الصوديوم sodium nitrate بصورة واسعة كمثبتات للون وكمواد حافظة في نواتج اللحم ، مثل مقانق فرانكفورت frankfurters والسجق bologna ، وفخذ الخنزير المتبل spiced ham ومقانق فينا Vienn Sausge ، والسلمون المعرض للدخان smoked salmon . ومن خلال تفاعل النتريت مع الامينات التي تتكون في اللحم بصورة طبيعية تتولد امينات النايتروزو المسببة للسرطان – Carcinogenic nitrosamines. إن النترات بالمستويات المستعملة لاتعتبر ضارة ، الا انها يمكن ان تتحول الى النتريت . وقد سمحت التنظيمات الموجودة باضافة 200 جزء لكل مليون (مليغرامات من $NaNO_2$ لكل كيلوغرام من اللحم) الى اللحم ، الا انه يمكن اختزال هذه الكمية بصورة واضحة في المستقبل ؛ لذلك اصبح تعيين النتريت في اللحم تحليلا مهما بالنسبة لمؤسسة البيئة enviromental concern .

إن الطريقة التحليلية الموضحة هنا مشابهة تماما لطريقة العمل 4-7 حيث تم تعيين النترات بالاختزال الى النتريت ، يتبعه تكوين صبغة ازو مع حامض السلفانيليك و N-(1 – نفثيل)– اثيلين ثنائي امين.

توجيهات : نقع في خَلاّط blender عينة من اللحم مقدارها 20 غم (ملاحظة 1) بوساطة 70 مللتر من الماء المقطر الساخن و 5 مللتر من منظم الحامظية NH_4Cl (ملاحظة 2). اسكب المزيج في بيكر، واشطف الخلاط بالماء المقطر الساخن ، واضف الغسول الى المستخلص extract.

رشح المزيج خلال قماش يستخدم لترشيح الجبن cheesecloth لازالة المادة الخشنة ، ثم رشح تحت التفريغ (الهوائي) vacum filteration خلال قمع ترشيح حاوي على طبقة من السيليت Celite.انقل المستخلص الى بيكر سعة 600– مللتر وسخن الى 80°م وثبت الـ pH الى 6 ± 0.5 (ملاحظة 3) باستعمال محلول مشبع من كبريتات الالمنيوم البوتاسيوم potassium aluminum sulfate. برد الى درجة حرارة الغرفة ، واسمح للمادة العالقة بالتجمع ، ثم رشح ثانية بالتفريغ suction. إنقل الراشح كميا الى دورق حجمي سعة 250– مللتر وخفف الى العلامة بالماء.

اضف 1 مللتر من العينة المستخلصة (ماصة حجمية) او محلول قياسي (ملاحظة 4) ، او الانموذج المقارن (ملاحظة 5) الى 10 مللتر من الكاشف اللوني colorimetric reagent (ملاحظة 6)، وبعد المزج اتركه لمدة 15 دقيقة ليثبت اللون. قس الامتصاصية عند 505 نانومتر مقابل الانموذج المقارن.

حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل مايكروغرامات الـ $NaNO_2$ للمحاليل القياسية ، ثم قدر مايكروغرامات الـ $NaNO_2$ في مستخلص اللحم. سجل مايكروغرامات الـ $NaNO_2$ لكل غرام من اللحم (اجزاء لكل مليون) لعينة اللحم.

ملاحظات :

1 – يمكن تحضير عينات اللحم ذات مستويات معلومة من النتريت بافساد spiking لحم غير حاوي على النتريت. تكون الاسترجاعية recovery حوالي 82% باتباع هذه الطريقة للمستخلصات الحاوية على > 4 اجزاء لكل مليون من $NaNO_2$.

2- تحضير منظم الحامضية NH_4Cl : اضف 20 مللتر من HCl الى 500 مللتر من الماء ، ثم اضف 50 مللتر من NH_3 المركزة ، وخفف الى لتر واحد بالماء .

3- يمكن استعمال ورقة الـ pH الدالة indicating pH paper لضبط ذلك .

4- تحضر المحاليل القياسية من محلول أم حاوي على 200 ملغم من $NaNO_2$ لكل لتر من الماء . تحضر المحاليل القياسية الحاوية على 2 الى 20 مايكروغرام/ مللتر (ملغم/ لتر) بتخفيف الام بوساطة الماء .

5- تحضير الكاشف اللوني : اذب 5 غم من حامض السلفانيليك في 140 مللتر من حامض الخليك الثلجي ، وخفف بوساطة 800 مللتر من الماء ، ثم اضف 20 ملغم من N- (1- نفثيل) - اثيلين ثنائي امين ، وخفف الى لتر واحد بالماء .

طريقة العمل 4-9 : تعيين الفوسفات في المنظفات

Determination of Phos phate in Detergents

اساسيات : تحتوي اكثر المنظفات على بعض الاشكال من الفوسفات كمادة مقوية builder ، المادة التي تكون معقدات مع Ca^{2+} و Mg^{2+} الموجودة في الماء العسر hard water ، وكذلك تسمح للمنظف بالعمل . تحتوي منظفات الغسل الشائعة احيانا على اكثر من 40% ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم $(Na_2P_3O_{10})$ sodium tripolyphosphate وذلك على الرغم من ان القلق على البيئة قد ادى الى تقليل عام في مستويات الفوسفات في المنظفات بسبب الكمية الزائدة من الفوسفات في مجهزات الماء .

يتضمن التعيين المطيافي الضوئي للفوسفات على تكوين حامض متعدد غير متجانس مثل حامض فوسفوموليبديك phosphomolybdic acid ، $H_3PMo_{12}O_{40}$ ، الذي هو الاساس في تعيين الـ P في الدم في طريقة العمل 4-5 . في هذه الطريقة يتكون حامض متعدد غير متجانس يختلف قليلا عن الحامض المذكور اعلاه ، وهو حامض فوسفوفنادوموليبديك phosphovanadomolybdic acid الذي يمتص بما فيه الكفاية ليقاس مباشرة بدون اختزال الى متعدد غير متجانس ازرق hetero poly blue وكما تم ذلك في طريقة العمل 4-5 .

تحتاج هذه الطريقة الى ان يكون صنف الفوسفات بشكل $H_xPO_4^{3-x}$ (يعتمد مدى اضافة البروتون protonation على الـ pH) قبل تكوين الحامض المتعدد غير المتجانس. لذلك يجب ان يتحلل متعدد الفوسفات polyphosphate الموجود اعتياديا في المنظف في محلول حامضي كما هو مبين في المعادلة 5-4 :

$$P_3O_{10}^{5-} + 2H_2O \rightleftarrows 2HPO_4^{2-} + H_2PO_4^{-} \qquad ...(4-5)$$

توجيهات : انقل عينات مقدارها 1 غم (± 1 ملغم) في عينة المنظف الى دوارق مدورة القعر round-bottom flasks سعة 100 – مللتر، وكل دورق متصل بمكثف (ملاحظة 1) . اضف قطرة او قطرتين من كاشف مضاد الرغوة antifoaming reagent (ملاحظة 2) ، ثم اضف بعناية 25 مللتر من 1.7 فورمالي H_2SO_4 . اضف حجر غليان boiling stone لمنع التناثر، واغلي بلطف لمدة ثلاثين دقيقة ، وابقي الحجم ثابتا تقريبا باضافة الماء اذا كان ذلك ضروريا . برد وانقل المحلول كميا الى دورق حجمي سعة 250 – مللتر، واضف قطرة اخرى من كاشف مضاد الرغوة ، وخفف الى الحجم بالماء (ملاحظة 3) .

بوساطة ماصة حجمية ، انقل 2 مللتر من محلول الفوسفات (ملاحظة 4) الى دورق حجمي سعة 100 – مللتر، وخفف الى الحجم بالماء.

إنقل 10 مللتر من محلول الفوسفات المخفف ، او المحلول القياسي (ملاحظة 5) ، او الانموذج المقارن (ملاحظة 6) الى بيكر، واضف 5 مللتر من محلول فنادوموليبدات الامونيوم ammonium vandomolybdate (ملاحظة 7) . حرك الى ان يمتزج جيدا ، وانتظر لمدة اربع الى ثمان دقائق لظهور اللون ، ثم قس الامتصاصية عند 415 نانومتر مقابل الانموذج المقارن.

حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل تركيز الفوسفات (الفورمالية او عدد المليغرامات لـ PO_4^{3-} لكل مللتر من المحلول القياسي المخفف قبل اضافة كاشف فنادوموليبدات الامونيوم من منحني المعايرة.قدر تركيز الفوسفات في المحلول المخفف للمنظف المحلل. سجل النسبة المئوية للفوسفات وثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم $Na_5P_3O_{10}$ ، ويعرف كذلك بـ STPP في عينة المنظف.

ملاحظات :

1- في حالة عدم توفر دوارق مدورة القعر ، فإنه يمكن استعمال دوارق مخروطية سعة 125- مللتر بدلا منها .

2- يوصى باستعمال مضاد الرغوة من نوع Dow Corning % 30 Antifoam C مستحلب السليكون silicon emulsion .

3- يمكن ان يوجد بعض التغيم cloudiness او راسب في الدورق ، الا ان ذلك لايتداخل بصورةواضحة مع قياس الامتصاصية .

4- يفضل استخدام قطفات اكبر عندما يحتوي المنظف على > 25 % ثلاثي متعدد فوسفات الصوديوم. استشر مدرسك لمدى التركيب المتوقع .

5- تحضير 1.00×10^{-3} فورمالي من محلول الفوسفات الام القياسي اذب 136.1 ملغم من KH_2PO_4 الجاف(110°م)في لتر واحد من 0.1 % H_2SO_4(0.5 مل من H_2SO_4 المركز لكل لتر)تحضر محاليل العمل القياسية الحاوية على 1 و 2 و 4 و 6 $\times 10^{-4}$ فورمالي من الفوسفات بتخفيف محلول الام القياسي. تستعمل قطفة مقدارها 10 مللتر من كل هذه المحاليل لعمل منحني المعايرة .

6- يتكون الانموذج المقارن من 10 مللتر من الماء .

7- تحضير محلول فنادو موليبدات الامونيوم : اذب 1.0 غم من فنادات الامونيوم NH_4VO_3 ammonium vanadate في مزيج من 300 مللتر من الماءو200 مللتر من HNO_3.اضف 40 غم من موليبدات الامونيوم $(NH_4)_6Mo_7O_{24}.4H_2O$ الى 400 مللتر من الماء . لاتذوب موليبدات الامونيوم كاملة عند هذه المرحلة ، الا انها تذوب في المرحلة التالية .

امزج المحلولين ، وخفف بالماء الى لتر واحد

طريقة العمل 4-10:عمل مطياف الامتصاص الذري

Oparation of an Atomic Absorption Spectrometer

اساسيات : تعتمد الطريقة المفصلة لعمل مطياف الامتصاص الدري على الموديل او النوع المتوفر، الا ان التعليمات المعطاة ادناه تعتبر انموذجية . بصورة اساسية يتم اختيار انبوبة الكاثود-المفرغ hallow-cathode tube وتيار العمل oparating Current والمصباح

burner (او طريقة بدون لهب nonflame method)والطول الموجي . توقد الشعلة وتثبت ، ثم يتم اخذ قياسات الامتصاص للمحاليل التي ترذذ aspirate الى اللهب ، بطريقة مشابهة لاخذ الامتصاص بوساطة المطياف الضوئي .

توجيهات : استشر المدرس فيما يتعلق بتفاصيل كل خطوة من الخطوات الاتية :

1 - ضع المصباح المناسب ، حيث يستعمل مصباح الاستهلاك الكلي total-consumption burner للهب الهيدروجين - الهواء بينما يستعمل السريان الطبقي laminar-flow للهب الاستيلين- الهواء .

2 - شغل مجهز القوة الرئيسي ، واسمح للجهاز ليسخن لمدة عشرين الى ثلاثين دقيقة .

3 - ضع انبوبة الكاثود المفرغ للعنصر المراد تحليله ، اختر الانبوبة الصحيحة اذا كان الجهاز يتسع لعدة انابيب في وقت واحد .

4 - ابحث في كتيب التعليمات عن الطول الموجي اللازم ، وتيار الانبوبة الاعظم maximium tube current لانبوبة الكاثود المفرغ المختار.

5 - شغل مجهز قوة الكاثود المفرغ ، وثبت التيار على 50 الى 70% من تيار الانبوبة الاعظم .

6 - ثبت موحد الطول الموجي monochromator و الشق slit (استشر المدرس) ، ثم ادر مدور الطول الموجي wavelength drive الى ان يظهر الطول الموجي الصحيح على العداد . ومع ذلك يمكن ان لايكون عداد الطول الموجي دقيقا بما فيه الكفاية ليستعمل مباشرة . وللتأكد من انه تم تثبيت الطول الموجي الامثل optimal wavelength ادر مدور الطول الموجي الى ان تصل المقرئة readout للانبعاث الاعظم maximum emission (الامتصاص الاوطأ lowest absorption وعند عبور المؤشر خارج تدريج الجهاز قلل الكسب gain ليبقى المؤشر ضمن حدود المقياس .

8 - قلل الكسب الى ان يكون المؤشر على 0 % امتصاص .

9. استعمل بطاقة او ورقة لحجز ممر الضوء light path انبوبة الكاثود المفرغ (اثناء دخولها موحد الطول الموجي) وعن طريق حاجز ممر الضوء ثبت الجهاز بوساطة مثبت الصفر Zero adjust ليقرأ 100% امتصاص (الامتصاصية = ∞) .

10- اعد الخطوات ثمان وتسع الى ان يقرأ الجهاز 0% امتصاص عندما يكون ممر الضوء مفتوحا ، ويقرا 100% امتصاص عند حجز ممر الضوء .

11- ادر منظم الهواء الى 20 باوند لكل انج مربع psi ، وافتح كليا صمام المؤكسد على الجهاز ، وهكذا يتدفق الهواء بضغط 20 باوند لكل انج مربع قاصدا المصباح (ملاحظة 1) .

12- ادر الوقود (استشر مدرسك للتعليمات الخاصة للوقود المستعمل) ، ثم اشعل راسا .

13- رذذ ماء مقطر الى المصباح ، مع التأكد من انه يرتفع فعلا في الانبوبة الشعرية . ثبت الجهاز ليقرأ 0% امتصاص .

14- رذذ المحاليل القياسية ابتدأ بالتركيز الاقل ، ومن ثم العينات . وبين كل محلول واخر رذذ ماء مقطر ، وتأكد من ان الجهاز يرجع الى 0% امتصاص .

15- لاطفاء اللهب ، اطفىء الوقود ، واترك الهواء ليتدفق مع ترذيذ ماء مقطر لعدة دقائق ، وذلك لتنظيف المصباح ، ثم اوقف الهواء .

16- قبل ترك الجهاز في نهاية اليوم ، تأكد من اطفاء قوة الكاثود المفرغ والقوة الرئيسية .

ملاحظات :

1. استشر مدرسك حول امكانية استعمال مؤكسد اخر غير الهواء .

طريقة العمل 4-11 : تعيين الـ Mg في مصل الدم (طيف الامتصاص الذري)

Determination of Mg in Blood Serum Atomic Absorption Spectroscopy

اساسيات : يحتوي مصل الدم على ايونات فلزية عديدة مثل Na^+ ، K^+ ، Mg^{2+} و Ca^{2+} . ويمكن تعيين هذه الايونات بوساطة مطياف الامتصاص الذري .

يقاس المغنيسيوم بصورة افضل بوساطة لهب الاستيلين- الهواء ، باستعمال مصباح السريان الطبقي laminr-floe burner .

توجيهات : ادخل مصباح السريان الطبقي واتبع تعليمات التركيب المعطاة في طريقة العمل 4-10 .

يتم تحضير محاليل المغنيسيوم القياسية من محلول ام حاوي على 0.24 غم (± 1 ملغم) من خراطة Mg turnings Mg مذابة في 10 مللتر HCl ، ومخففة الى لتر واحد. حيث يجب ان تحتوي المحاليل القياسية على 1 و 2 و 3 و 4 × 10^{-5} فورمالي Mg^{2+}.

إنقل قطفات مقدارها 1 مللتر من عينة المصل (ملاحظة 1) الى دوارق حجمية سعة 100 – مللتر ، وخفف الى العلامة.

قس امتصاصية المحاليل القياسية وعينات مصل الدم المخففة. حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل تركيز الـ Mg للمحاليل القياسية. قدر تركيز الـ Mg في مصل الدم ، وسجل عدد مليغرامات الـ Mg لكل 100 مللتر من مصل الدم.

ملاحظات :

1 – تتوفر عينات مصل الدم المجفف التجارية مع قيم تحليلية لمتغيرات الدم العديدة. ويرجع مصل الدم ثانية باضافة 5 مللتر من الماء الى قنينة العينة. يجب ان يشتمل التقرير على رقم العينة.

تحذير: يجب سحب الدم كله بوساطة اشخاص ذي اختصاصات طبية فقط.

طريقة العمل 4-12 : تعيين الـ Zn في الشعر (طيف الامتصاص الذري)

Determintion of Zn in Hair(Atomic Absorption Spectroscopy)

المبادئ : يحتوي الشعر على كميات ضئيلة من عناصر فلزية عديدة ، ويمكن ان يكون تقديرها مفيدا لاغراض طبية سريرية وقضائية. وان احد هذه العناصر التي توجد في الشعر بمستويات عالية نسبيا (100 الى 300 جزء لكل مليون) هو الخارصين ، لذلك يمكن تعيينه بسهولة بوساطة مطياف الامتصاص الذري. ويعتمد مدى القيم بصورة واسعة على عوامل غذائية وبيئية.

يجب الحذر من متداخل واحد والذي يؤدي الى اخطاء تعيين موجبة ، حيث تحتوي انواع عدة من الشامبو المقاوم للقشرة antidandruff shampoos على الخارصين ،

لذلك فان سطح الشعر يحتوي على مستويات عالية من التلوث بالخارصين ، وهكذا يجب غسل عينة الشعر جيدا بالماء وشطفها بمذيب عضوي قبل تحليلها .

يتم قياس الخارصين بصورة افضل عند 213.9 نانومتر بوساطة لهب الاستيلين–الهواء ، وباستعمال مصباح السريان الطبقي .

توجيهات : ادخل مصباح السريان الطبقي ، واتبع توجيهات التركيب المعطاة في طريقة العمل 4-10 .

يتم تحضير محاليل الخارصين القياسية من محلول أُم حاوي على 75 ملغم (± 0.1 ملغم) من شريط الخارصين Zinc ribbon مذاب في 10 مللتر من HNO_3 في دورق مخروطي بخّر المحلول بالغليان الى ان يصبح الحجم حوالي 5 مللتر ثم اتركه ليبرد واضف 2 مللتر من $HClO_4$. سخن على صفيحة حارة الى ان يصبح الحجم 1 او 2 مللتر ، ثم برد وانقله كميا الى دورق حجمي سعة 500- مللتر ، وخفف الى العلامة بالماء .

بوساطة محلول الام (150 جزء لكل مليون من Zn) حضر محلول قياسي 1.5 جزء لكل مليون بنقل 10مللتر من المحلول الى دورق حجمي سعة لتر واحد ، ثم خفف الى العلامة . يتم تحضير محاليل قياسية حاوية على 1.25 ، 1.00 ، 0.75 ، 0.50 و 0.25 جزء لكل مليون من Zn بصورة مناسبة بتخفيف المحلول القياسي 1.50 جزء لكل مليون بالماء .

اغسل عينة الشعر اربع مرات بالماء ، واشطفها بالاسيتون ، وجففها بالهواء ، زن عينات مقدارها 200 الى 250 ملغم ، وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 250– مللتر ، واضف 10 مللتر من HNO_3 ، ثم سخن على موقد الى ان يصبح الحجم حوالي 5 مللتر . برد ، واضف بعد ذلك 2 مللتر من $HClO_4$. سخن على صفيحة حارة الى ان يصبح الحجم 1 او 2 مللتر ، ثم برد ، وانقلها كميا الى دورق حجمي سعة 100 – مللتر وخفف الى العلامة بالماء (ملاحظة 1) .

قس الامتصاصية للمحاليل القياسية وعينات الشعر المذابة . حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل جزء بالمليون من Zn للمحاليل القياسية . قدّر تركيز الـ Zn في محلول عينة الشعر من منحني المعايرة ، واحسب مستوى الـ Zn في عينة الشعر الاصلية . سجل اجزاء لكل مليون في عينة الشعر.

ملاحظات :

1 - يمكن ان يتلون المحلول بلون باهت ، ويمكن ان يعوم فيه راسب ابيض ناعم ، الا ان ذلك لايسبب اي تداخل مع قياس الامتصاصية .

طريقة العمل 4 — 13 : تعيين الـ Mn و Cr في الفولاذ (طيف الامتصاص الذري)
Determination of Zn and Cr in Steel (Atomic Absorption Spectroscopy)

اساسيات : تم توضيح تقدير الـ Mn و Cr في الفولاذ بوساطة امتصاص المطياف الضوئي في طريقة العمل 4 — 3 . ويمكن اجراء هذا التحليل نفسه بوساطة طيف الامتصاص الذري .وبسبب تداخل امتصاص الـ $Cr_2O_7^{2-}$ عند الامتصاص الاعظم لـ MnO_4^- ، وتداخل امتصاص الـ MnO_4^- عند الامتصاص الاعظم لـ $Cr_2O_7^{2-}$ ، فقد كانت الحاجة في طريقة العمل 4 — 3 الى حل مجموعة من المعادلات الانية . اما في طيف الامتصاص الذري فان الخطوط تكون حادة بحيث لايمكن ان تحدث مثل هذه التداخلات . ومع ذلك يتداخل الحديد والمنغنيز عند تعيين الكروم بوساطة طيف الامتصاص الذري (تأثير مكونات المحلول) ، وتضاف كبريتات الصوديوم للتخلص من التداخل هذا .

يمكن قياس كلا من Mn و Cr بوساطة لهب الاستيلين— الهواء ، وباستعمال مصباح السريان الطبقي .

توجيهات : زن عينات من الفولاذ مقدارها 0.5 غم (± 1 ملغم) ، وانقلها الى دوارق مخروطية سعة 250 — مللتر ، وكل دورق مزود بمكثف هواء مقاوم للنضج Splashproof air condenser (ملاحظة 1) . اضف 10 مللتر من HNO_3 ، وبخّر الى قرب الجفاف في غرفة طرد البخار ثم اضف 10 مللتر من 1 :1 $HClO_4$: HNO_3 (ملاحظة 2) ، وبخّر الى قرب الجفاف. اعد هذه الخطوة ، واضف 100 مللتر من الماء ، واغلي وبرد وانقل الى دورق حجمي سعة لتر واحد ، ثم أضف 10 غم من Na_2SO_4 ، وخفف الى العلامة (ملاحظة 3) .

حضر محلول أُم قياسي لـ Cr من $K_2Cr_2O_7$ حاوي على 100 ملغم من Cr لكل لتر بوزن $K_2Cr_2O_7$ القياسي الاولي. ومن هذا المحلول اعمل محاليل قياسية مخففة حاوية على 2 ، 4 ، 6 ، 8 ، 10 ملغم من Cr لكل لتر.

يجب ان تحتوي المحاليل القياسية المخففة على 1% Na_2SO_4 (1 غم من Na_2SO_4 في حجم نهائي 100 مل).

حضر محلول أُم قياسي لـ Mn من $KMnO_4$ (ملاحظة 4) او من فلز الـ Mn ، حاوي على 100 ملغم من Mn لكل لتر. في حالة استعمال الـ $KMnO_4$ يجب معايرته مقابل اوكزالات الصوديوم كما هو موضح في طريقة العمل 3 – 23. ومن هذا المحلول القياسي حضر محاليل قياسية مخففة حاوية على 2 ، 4 ، 6 ، 8 ، 10 ملغم من Mn لكل لتر.
ويجب ان تحتوي المحاليل القياسية المخففة على 1% Na_2SO_4 (1 غم من Na_2SO_4 في حجم نهائي 100 ملتر).

ادخل مصباح السريان الطبقي ، واتبع توجيهات التركيب المعطاة في طريقة العمل 4 – 10.

قس الامتصاصية للمحاليل القياسية والعينات لعنصر واحد قبل البدأ بقياس العنصر الثاني. حضر منحنيات معايرة لكلا من الـ Mn و Cr برسم الامتصاصية مقابل تركيز Mn (او Cr). ثم قَدر محتوى الـ Mn و Cr في الفولاذ ، وسجل النسبة المئوية لـ Mn و Cr.

ملاحظات :

1 : توفر مكثفات الهواء المقاومة للنضج للدوارق المخروطية سعة 250 – ملتر من شركة G. Frederick Smith Chemical Co. كولومبس اوهايو Columbus, Ohio.

2. تحذير: يعتبر $HClO_4$ أكال ويمكن ان ينفجر بالتماس مع مواد عضوية ومواد اخرى سهلة التأكسد. ومن المفضل استخدامه في غرفة طرد غاز جيدة تماماً – Wash domn hood مصممة للعمل بـ $HClO_4$.

3. يجب ان تكون التراكيز النهائية لـ Cr و Mn من 2 الى 10 جزء لكل مليون. استشر المدرس حول مدى التركيب المتوقع ، وثبت الحجم النهائي اذا كان ذلك ضرورياً. وتأكد من ان المحلول يحتوي على 1% Na_2SO_4.

4. عند توفر محلول $KMnO_4$ مقايس ، يمكن استعماله بدلاً من تحضيره ومع ذلك يحتوي 0.1 عياري $KMnO_4$ على حوالي 1100 ملغم من Mn لكل لتر، لذا يجب تثبيت معامل التخفيف dilution factor .

طريقة العمل 4 – 14 : تعين Mn و Fe في طعام الكلاب الصغيرة (طيف الامتصاص الذري)

Determination of Mn and Fe in Pet Food (Atomic Absorption spectroscopy).

اساسيات : لقد تم تثبيت الاهمية الغذائية للكميات الضئيلة من بعض العناصر مثل Mn و Fe بصورة جيدة. وتضاف غالباً مثل هذه العناصر الى صيغ الطعام للتأكد من المقدار المأخوذ المناسب.

يحول الطعام الجاف للكلاب الصغيرة الى رماد ثم يرطب Wet ashed لتتحلل المكونات العضوية ، ولاذابة ايونات العناصر. وتستعمل الاضافة القياسية بدلاً من منحني المعايرة للتغلب على اخطاء محددة المسببة بوساطة تأثيرات مكونات المحلول.

يتم اجراء التجربة بكفاية اكثر في حالة توفر انبوبة كاثود مفرغ متعددة العنصر multi elements hallow – Cathode tube حاوية على كلا من Mn و Fe . ويمكن قياس العنصرين بوساطة لهب الاستيلين- الهواء باستعمال مصباح السريان الطبقي.

توجيهات : اطحن بصورة جيدة عينة من الطعام الجاف للكلاب الصغيرة (ملاحظة 1) بوساطة هاون ومدقة لتسهيل طريقة عمل التحويل الى الرماد ashing procedure . زن عينات مقدارها 0.5 غم(± 1ملغم) وانقلها الى بيكرات سعة 50 – مللتر، ثم اضف 10 مللتر من 1 :1 $HClO_4$: HNO_3 (ملاحظة 2) ، واهضم digest على صفيحة حارة الى ان يصبح عديم اللون. بعد الهضم ، انقل السائل كمياً الى دورق حجمي سعة 25 – مللتر، وخفف الى العلامة بالماء. وبوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات من المحلول مقدارها 2 مللتر الى ثلاثة بيكرات صغيرة ، وأضف 0.1 ، 0.2 و 0.3 مللتر من محلول قياسي حاوي على 100 اجزاء لكل مليون (مايكروغرام/ مل) من Mn .

ادخل مصباح السريان الطبقي ، واتبع توجيهات التركيب المعطاة في طريقة العمل 4 – 10 .

رذذ محلول العينة الاصلية وثلاثة محاليل للعينة الفاسدة Spiked Sample الى اللهب ، وقس الامتصاصية . صحح قيم الامتصاصية للتخفيف للعينات الفاسدة ، ثم ارسم الامتصاصية (المصححة) مقابل مايكروغرامات الـ Mn المضافة . قدر مايكروغرامات الـ Mn الموجودة في محلول العينة الاولية من المقطع المحصور intercept على المحور السيني x – axis (ملاحظة 3) .

أعد طريقة العمل مبتدأ بقطفات مقدارها 2 مللتر لتقدير الـ Fe. سجل اجزاء لكل مليون (مايكروغرامات العنصر لكل غرام من طعام الكلاب الصغيرة) لـ Mn و Fe في عينة طعام الكلاب الصغيرة .

ملاحظات :

1 . يوصى بالطعام الجاف للقط ، وغالباً ماتتوفر القيم عند صاحب المصنع .
2 . تحذير: يعتبر $HClO_4$ مادة أكالة ويمكن أن تنفجر عند التماس مع مواد عضوية ومواد اخرى سهلة التأكسد . ويفضل استخدامها في غرفة طرد غاز جيدة تماماً ، ومصممة للعمل بـ $HClO_4$.
3 . يتم تقدير الجزء المحصور بصورة افضل بوساطة المربعات – الصغرى – least Squares المناسبة للخط المستقيم .

طريقة العمل 4 – 15 : تعيين الـ Zn في الحليب (طيف الامتصاص الذري)

Determination of Zn in Milk (Atomic Absorption Spectroscopy)

اساسيات : تم توضيح طريقة تقدير الـ Zn بوساطة طيف الامتصاص الذري في طريقة العمل 4 – 12 .

يحتوي الحليب على عدة اجزاء لكل مليون من الـ Zn التي تقدر مباشرة بوساطة طيف الامتصاص الذري . يخفف الحليب ليعطي محلولاً يسقط الى اللهب بصورة مرضية ويقارن بالمحاليل القياسية . وكبديل يمكن استعمال الاضافة القياسية لتجنب تأثير مكونات المحلول والحصول على نتائج ذات دقة عالية .

يتم قياس الـ Zn بصورة افضل عند 213.9 نانومتر بوساطة لهب الاستيلين– الهواء ، وباستعمال مصباح السريان الطبقي .

توجيهات : خفف عينة الحليب بنقل قطفات مقدارها 2 مللتر الى دوارق حجمية سعة – 50 مللتر بوساطة ماصة حجمية ، ومن ثم خفف الى العلامة بالماء .

حضر محاليل قياسية للـ Zn حاوية على 0.05 ، 0.1 و 0.2 اجزاء لكل مليون من الـ Zn (ملاحظة 1) ، واستعمل الماء المقطر كأنموذج مقارن .

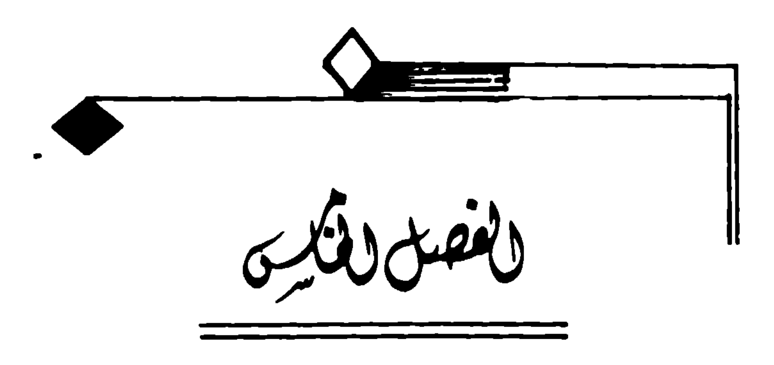
ادخل مصباح السريان الطبقي ، واتبع توجيهات التركيب المعطاة في طريقة العمل 4 – 10 .

قس الامتصاصية للمحاليل القياسية وعينات الحليب المخففة . حضر منحني معايرة برسم الامتصاصية مقابل اجزاء لكل مليون من Zn للمحاليل القياسية (ملاحظة 2) . ومن منحني المعايرة قدّر تركيز الـ Zn في عينة الحليب المخففة . سجل اجزاء لكل مليون من Zn في عينة الحليب الاصلية .

ملاحظات :

1 . انظر طريقة العمل 4 – 12 لتحضير محاليل الـ Zn القياسية .

2 . كبديل اتبع طريقة الاضافة القياسية الموضحة في طريقة العمل 14.4 .



الفصل الخامس

طرائق عمل تحليلية كهربائية

Electroanalytical Procedures

يشمل هذا الفصل طرائق عمل لعدة تقنيات تحليلية كهربائية electroanalytical techniques تتضمن تلك التي تجرى بوساطة الكترودات انتقائية ايونية ion – selective electrodes وتسحيحات بقياس كمية الكهربائية coloumetric titrations والبولاروغرافيا polarography. وقبل اجراء طرائق العمل المختبرية ، يجب على الطالب ان يستعرض المادة في الفصلين 15 الى 17 من الكتاب النظري ، المتعلقة بطرائق العمل. ويجب على الطالب ان يستشير المدرس حول طرق العمل الخاصة بالاجهزة الخصوصية لهذه الطرق.

طريقة العمل 5 – 1 : تعيين I^- في الملح (الكترود انتقائي – ايوني)

Determination of I^- in salt (Ion – Selective Electrodes)

اساسيات : حسب المعادلة 1 – 5 (الموضحه في الفقرة 15 – 3 من الكتاب النظري) يرتبط الجهد المقاس لخلية كهروكيميائية electrochmical cell حاوية على الكترود انتقائي – ايوني مع فعالية الايون الانتقائي.

$$E_{\text{الخلية}} = K + \frac{0.059}{Z} \log a \qquad ...(5-1)$$

حيث ان K هو ثابت و Z هي الشحنة على الايون.

ولاكترود اليوديد Z = −1 ، لذلك يجب ان ينقص الجهد 59 ملليفولت لعشر مرات زيادة في التركيز. وبالرغم من ان هذه الطريقة التحليلية ليست ذات دقة عالية(± 3الى 10%) لان العلاقة اللوغاريتيمية تؤدي الى تكبير الاخطاء، الا انها سريعة ومناسبة. ولهذه الاسباب توجد لها استعمالات عديدة.

يحتوي الملح اليودي iodized salt على كمية صغيرة من KI ، الذي يقدر مباشرة بوساطة الكترود انتقائي − ايوني لليوديد. وبالرغم من انه يمكن استعمال المحاليل القياسية المحضرة في محاليل NaCl لتقدير K في المعادلة 1 − 5 (استعمل منحني معايرة) ، فانه من المفضل استعمال طريقة الاضافة القياسية للتعويض عن اية تأثيرات لمكونات المحلول. وكذلك يمكن عمل قياسات العينة والعينة زائدا المحلول القياسي قريبة معاً بحيث تقلل من مشاكل انحراف او انسياق الالكترود electrode drift.

لقد تم اشتقاق تعبير رياضي لطريقة الاضافة القياسية (يزداد الحجم10% عند اضافة المحلول القياسي) في المثال 15 −10 من الكتاب النظري ومبين بالمعادلة 2 −5 :

$$X = S\left(\frac{0{\cdot}091}{A - 0{\cdot}909}\right) \qquad ...(5-2)$$

في المعادلة 2 −5 ، X هو التركيز التحليلي في العينة ، و S هو التركيز التحليلي في المحلول القياسي المضاف، و A هو المضاد اللوغاريتمي antilog(ΔE / m) ، حيث ΔE هو التغيير في الجهد الملاحظ و m هو الميل الحقيقي. نظرياً m = −59 ملليفولت لالكترود اليوديد.

في هذه الطريقة ، يقاس الميل m بوساطة محاليل اليوديد القياسية ، ويتم قياس الجهد لمحلول ملحي. بعد ذلك تتم اضافة قياسية لتركيز S ، ويقاس الجهد الجديد. ومن التغير في الجهد ΔE يمكن حساب قيم S و m ، وتركيز اليوديد X من المعادلة 2 −5.

توجيهات : شغل جهاز قياس الـ pH ليسخن واربط الالكترود الانتقائي − الايوني لليوديد والالكترود المرجع reference electrode . حضر ثلاثة محاليل قياسية (10^{-3} ، 10^{-4} و

10^{-5} فورمالي) لليوديد في الماء باستعمال KI . ثم قس جهودها بعد انتظار لمدة 5 دقائق كزمن لتوازن equilibration time الالكترود (ملاحظة 1). ارسم الجهود مقابل تركيز المحاليل على ورقة رسم بياني شبه لوغاريتمي Semilog graph paper ، وقدر الميل m . ثم احفظ هذه المحاليل القياسية.

زن عينات مقدارها 3 غم (± 10 ملغم) من عينة الملح (ملاحظة 2) ، واذبها في 40 مللتر من الماء (ملاحظة 3) ، ثم خفف الى 50 مللتر في دوارق حجمية.

انقل الـ 50 مللتر كاملة (لاتشطف) الى بيكر جاف ، وقس جهد محلول الملح باستعمال المقياس الموسع expanded scale (ملاحظة 4) ، وانتظر خمس دقائق كزمن توازن (ملاحظة 1). اختر محلول قياس ذو تركيز اكثر بعشر مرات من التركيز المتوقع للعينة (ملاحظة 5). بوساطة ماصة حجمية ، اضف 5 مللتر من المحلول القياسي الانتقائي ، ثم حرك وقس الجهد الجديد بعد 5 دقائق كزمن توازن. اطرح جهد الالكترود الاولي من الجهد النهائي لتعيين ΔE . احسب A ومن ثم X ومن X احسب وسجل النسبة المئوية لـ I في عينة الملح.

ملاحظات :

1. تتوازن بعض الالكترودات الانتقائية – الايونية ببطء ولاسيما في المحاليل المخففة ، وفي بعض الحالات يمكن ان تكون دقيقة او دقيقتين كافية. لاحظ سرعة ثبوتية القراءة لمعرفة اقصر زمن للتوازن يمكن ان يكون مقبولاً. وان ملاحظة الانحراف بعد 5 دقائق يدل على ان مزج المحاليل غير تام ، وان الالكترود او الجهاز ذي عيوب ، لذا يجب استشارة المدرس.
2. ان التجفيف غير ضروري في هذه التقنية ، لان فيها شك > 1%.
3. احياناً يلاحظ بعض الضباب الذي لايمثل اية مشكلة ، ويعد مادة مرشحة لمنع التقشر caking في المناخ الرطب (عندما تمطر ، تنسكب) "When it rains, it pours".
4. عادة تكون تغيرات الجهد الملاحظة بوساطة الالكترودات الانتقائية – الايونية عبارة عن عدة مليفولتات ، والتي لايمكن قياسها بدقة بوساطة مقياس جهاز قياس الـ pH (10 مليفولت / تقسيمة). حيث ان القراءات الى ± 1 مليفولت ضرورية ،

والقراءات الى ± 0.3 مليفولت تكون مفضلة ، وتحتاج الى مقياس موسع ذي تقسيم 1 مليفولت .

5. يمكن اجراء تعيين جيد لجهد الالكترود المقاس ومقارنته مع الخط المعاير Calbiration line الذي تم تعينه من المحاليل القياسية .

طريقة العمل 5 – 2 : تعيين F^- في معجون الاسنان (الكترود انتقائي – ايوني)

Determination of F^- in Toothpaste (Ion – Selective Electrode)

اساسيات : ان اساسيات طرائق العمل كافة التي تستخدم الكترودات انتقائية – ايونية نفسها التي تم توضيحها في طريقة العمل 5 – 1 . فعندما يتوقع ان يقع تركيز ايون ضمن مدى ضيق ، فانه يتم تحضير سلسلة من محاليل قياسية لحصر هذا المدى ، ثم يقدر التركيز في العينة بمنحني المعايرة . تستعمل هذه الطريقة في طريقة العمل لتعيين الـ F^- في معجون الاسنان . ويعتبر المدى من الصغر بحيث تظهر الدالة اللوغاريتمية الموضحة في المعادلة 1 – 5 بصورة خطية ، ويعني هذا انه يمكن استعمال منحني معايرة لقيم E المجردة مقابل $[F^-]$. ولان الشحنة على ايون الفلوريد هي – 1 ايضاً فان له قيمة ميل – 59 مللفولت . يعد الجهد من الصغر بحيث يجب استعمال جهاز قياس الـ pH ذي المقياس الموسع في هذه الطريقة .

توجيهات : شغل جهاز قياس الـ pH ليسخن ، واربط الالكترود الانتقائي – الايوني للفلوريد ، والكترود المرجع .

حضر 100 مللتر من كل من المحاليل القياسية الاتية 0.32 ، 0.36 ، 0.4 ، 0.44 و 0.48% SnF_2 ، ثم اضف 400 ملغم من حامض الماليك malic acid الى كل محلول كمثبت Stabilizer.زن خمس عينات مقدارها 1 غم من معجون اسنان خالي من الفلوريد في خمس بيكرات نالجين Nalgene beakers سعة 50 – مللتر (ملاحظة 1) ثم اضف قضيب محرك صغير مغطى بالتيفلون Teflon – coated ، و 30 مللتر من الماء الى بيكر . وبوساطة ماصة حجمية ، انقل 1 مللتر من واحد من المحاليل القياسية الى كل واحد من البيكرات ، ثم حرك كل واحد بقوة لمدة دقيقتين . اسكب السائل الطافي الى دورق

حجمي سعة 100 – مللتر واضف 50 مللتر من TISAB (ملاحظة 2) الى كل دورق مستعملاً قسماً من المحلول لشطف البيكر. خفف الى العلامة بالماء، وانقل كل محلول الى بيكر نالجين سعة 250 – مللتر، ثم اضف قضيب محرك التيفلون الى كل بيكر.

قس جهد كل محلول باستعمال جهاز قياس الـ pH ذي مقياس موسع وانتظر لمدة 2 او 3 دقائق للتوازن (ملاحظة 3).

زن عينات مقدارها 1 غم (±10 ملغم) من معجون اسنان مفلور (مضاف اليه فلوريد) fluoridated tooth paste (ملاحظة 4)، وانقلها الى بيكرات نالجين سعة خمسين مللتر. اضف قضيب محرك صغير من التيفلون، و 30 مللتر من الماء، وحرك لمدة دقيقتين. اسكب المحاليل العائمة في دوارق حجمية سعة 100 – مللتر، واضف 50 مللتر من TISAB الى كل دورق مستعملاً قسماً من المحلول لشطف البيكر. خفف الى العلامة بالماء، وانقل كل محلول الى بيكر نالجين سعة 250 – مللتر، واضف قضيب محرك من التيفلون الى كل بيكر.

قس جهد كل عينة باستعمال جهاز قياس الـ pH ذي مقياس موسع. وانتظر لمدة دقيقتين او ثلاث دقائق للتوازن (ملاحظة 3). حضر منحني معايرة برسم الجهد مقابل النسبة المئوية لـ SnF_2 في المحلول القياسي. ومن منحني المعايرة، قدر وسجل النسبة المئوية لـ SnF_2 في معجون الاسنان.

ملاحظات :

1. يتم تجنب الاوعية الزجاجية بقدر الامكان، لان F^- يتفاعل مع الزجاج ويجب عمل النقل الفوري بوساطة زجاجيات حجمية.
2. تحضير TISAB (منظم حامضية ذو قوة ايونية كلية ثابتة) total ionic strength adjustment buffer : ضع حوالي 500 مللتر من الماء في بيكر سعة لتر واحد. اضف مللتر من حامض الخليك الثلجي، و 58 غم من NaCl و 4 غم CDTA [(1، 2–سايكلوهيكسيلين ثنائي نايتريلو)رباعي حامض الخليك] [(1,2 – Cyclohexylenedinitrilo) tetra acetic acid] حرك الى ان تذوب، وضع البيكر في حمام مائي ليبرد، ثم اضف 5 فورمالي NaOH، وقس الـ pH

بوساطة جهاز قياس الـ pH الى ان يكون الـ pH = 5.0 الى 5.5 . برد الى درجة حرارة الغرفة ، وانقله الى دورق حجمي سعة لتر واحد ، وخفف الى العلامة .

3. انظر ملاحظة 1 من طريقة العمل 5 – 1 .
4. يتم اجراء الطريقة لمعاجين الاسنان الحاوية على SnF_2 او NaF كمادة مضافة additive ، الا ان فلوروفوسفات الصوديوم Sodium fluorophosphate لاينتج F^- في المحلول بوساطة هذه الطريقة .

طريقة العمل 5 – 3 : تعيين Na في الشراب (الكترود انتقائي – ايوني)

Determination of Na in Wine (Ion – Selective Electrode)

اساسيات : ان طريقة العمل التي تمت التوصية بها لتعيين محتوى الصوديوم في الشراب هو القياس المباشر بوساطة الكترود الصوديوم الانتقائي – الايوني. يمكن استعمال طريقة منحني المعايرة كما في طريقة العمل 5 – 2 ، اوكما تم توصيتها في طريقة العمل الموضحة ادناه ، وهي طريقة الاضافة القياسية (انظر طريقة العمل 5 – 1) . ولان Na^+ له شحنة 1+ فان الميل النظري = 59+ ملليفولت لتغير في التركيز بعشر مرات .
توجيهات : شغل جهاز قياس الـ pH ليسخن ، واربط الكترود الصوديوم الانتقائي – الايوني والكترود المرجع .

حضر محلول أم قياسي حاوي على 10^{-2} فورمالي Na^+ في الماء باستعمال NaCl ذي درجة كاشف. ثم حضر محاليل قياسية للعمل حاوية على 10^{-3} ، 10^{-4} ، 10^{-5} فورمالي Na^+ بالتخفيف المتعاقب (10 مللتر الى 100 مللتر) مبتدأً بمحلول الام القياسي. اضف 10مللتر من محلول منظم الحامضية NH_3/NH_4Cl (ملاحظة 1) الى كل محلول قبل التخفيف الى العلامة بالماء. قس جهود المحاليل بعد انتظار 3 دقائق كزمن توازن للالكترود . ثم ارسم الجهود مقابل تركيز المحاليل على ورقة رسم بياني شبه لوغاريتمي ، وقدر الميل m ، واحفظ هذه المحاليل القياسية .

بوساطة ماصة حجمية ، انقل 5 مللتر من عينة الشراب الى دورق حجمي سعة 50 مللتر، ثم خفف الى العلامة بصورة محلول منظم الحامضية NH_3/NH_4Cl. انقل الـ 50

مللتر بصورة كاملة (لاتنشطف) الى بيكر جاف، وقس الجهد للشراب المخفف باستعمال المقياس الموسع (ملاحظة 2)، ثم انتظر 3 دقائق كزمن توازن. اختر محلول قياسي تركيزه حوالي عشر مرات اكثر من التركيز المتوقع للعينة (ملاحظة 3). وبوساطة ماصة حجمية انقل 5 مللتر من المحلول القياسي المختار، ثم حرك وقس الجهد الجديد بعد 3 دقائق كزمن توازن. اطرح جهد الالكترود الاولي من الجهد النهائي لتعيين E ، واحسب A ثم X باستعمال المعادلة 2 - 5. سجل اجزاء لكل مليون (مليغرامات لكل لتر) من Na في عينة الشراب الاصلية .

ملاحظات :

1. تحضير محلول منظم الحامضية NH_3/NH_4Cl : اضف 13 مللتر من الامونيا و 10 غم من NH_4Cl الى دورق حجمي سعة لتر واحد، وخفف الى العلامة بالماء.
2. انظر ملاحظة 4 من طريقة العمل 5 - 1.
3. انظر ملاحظة 5 من طريقة العمل 5 - 1.

طريقة العمل 5 - 4 : تعيين الزرنيخ (تسحيح بقياس كمية الكهرباء)

Determination of Arsenic (Coulometric Titration)

اساسيات : عند وضع انود من البلاتين في محلول يوديد يتولد اليود عن طريق التفاعل.

$$3I^- \rightleftarrows I_3^- + 2e \qquad ...(5-3)$$

بعد ذلك يمكن استعمال اليود المتكون لاجراء تسحيحات. على سبيل المثال، عند وجود كمية غير معلومة من الارسينيت arsenite (AsO_3^{3-}) في المحلول نفسه، فانها تتاكسد الى AsO_4^{3-} بوساطة ال I_3^- المتولد الكترولتيا electrotically وعندما تتفاعل ال AsO_3^{-3} كلها: تظهر زيادة من I_3^- والتي تتفاعل مع دليل النشأ مكونة اللون الارجواني الازرق.

كما تم توضيحه في الفقرة 16 - 1 من الكتاب النظري، تكون اكسدة As (III) الى As (V) بوساطة اليود كمية فقط عندما يكون المحلول متعادلاً. وهكذا يتم اجراء التسحيح بقياس كمية الكهربائية في محلول HCO_3^- حوالي pH = 7.

لحساب كمية الـ As الموجود ، من الضروري معرفة الكمية الحقيقية لليود المتحرر، ويمكن حساب هذه من قانون فاراداي Faradys Law عندما تكون عدد الكولومات Coulombs المستهلكة معلوماً . ان اكثر طريقة ملائمة لقياس هذه القيمة هي استخدام تيار متولد ثابت ، وبسباطة قياس الزمن اللازم للوصول الى نقطة النهاية بوساطة النشأ.في هذه الحالة ، يمكن استعمال هذه الطريقة لتعيين الزرنيخ في المواد السامة ومبيدات الحشرات ومع ان تحضير العينة يكون اكثر انتشاراً لتحويل الزرنيخ الى الحالة التاكسدية 3+ .

$$\text{meq. As} = \frac{Q\,(\text{mc})}{9{\cdot}65 \times 10^{-4}\,(\text{mc/meq.})} = \frac{I\,(\text{mA})\,t\,(\text{sec})}{9{\cdot}65 \times 10^{4}} \qquad ...(5-4)$$

توجيهات : جفف عينة الزرنيخ لمدة ساعتين عند 110°م (ملاحظة 1) ثم زن عينات مقدارها 1 غم (± 1 ملغم) ، وانقلها الى بيكرات سعة 250 مللتر.اذب كل عينة في 50 مللتر من 0.5 فورمالي NaOH (ملاحظة 2) ، ثم اضف قطرة واحدة من محلول الفينولفثالين phenolphthalein (ملاحظة 3) ، ثم عادل المحلول بوساطة 6 فورمالي HCl انقل المحلول كميا الى دورق حجمي سعة 100 – مللتر وخفف الى العلامة بالماء .

نظف الكترودات البلاتين بوضعها في HNO_3 مركز لدقائق عدة واشطفها جيداً بالماء . تاكد من ان الكترود الـ Pt الكبير مربوط بالنهاية الموجبة (احمر) ، بينما الكترود الـ Pt الصغير في انبوبة الفصل مربوط بالنهاية السالبة (اسود) . نظم التيار عند حوالي 50 مللي امبير (mA) (ملاحظة 4) .

في خلية التحلل الكهربائي electrolysis cell (ملاحظة 5) ، ضع 50 مللتر من محلول $KI\text{-}NaHCO_3$ (ملاحظة 6) و 100 مللتر من الماء ،و 10 الى 15 قطرة من محلول النشأ (ملاحظة 7) . ثم ضع قضيب محرك في الخلية ، وضع الخلية على محرك مغناطيسي . شغل المحرك ، وانزل بحذر الكترود الـ Pt الكبير وانبوبة فصل زجاجية مفتتة fritted-glass الى داخل الخلية ، ويجب ان تكون حذراً لتجنب انحناء صفيحة الـ Pt الكبيرة وذلك بالسماح لها بالاصطدام بقاع الخلية او قضيب التحريك . بوساطة محلول الـ $KI\text{-}NaHCO_3$ املأ انبوب الفصل الى حوالي 1 سم اعلى من مستوى المحلول العام . ان وضع قطعة من ورقة ترشيح على المحرك المغناطيسي تمنح خلفية بيضاء جيدة لملاحظة اختفاء اشارة نقطة النهاية الارجوانية .

شغل مفتاح السيطرة ، وبعد ثوان عدة اطفىء مفتاح السيطرة. يجب ان يكون المحلول ازرق غامق بسبب توليد الـ I_3^- ، الذي يكون معقد اليود – النشأ. اضف كمية صغيرة من محلول الزرنيخ قطرة فقطرة الى ان يختفي اللون الازرق. شغل واطفىء مفتاح السيطرة الى ان يظهر لون ازرق براق في المحلول الداخلي ، ثم ارجع المؤقت الى الخلف ونظمه على الصفر.

بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفة مقدارها 10 مللتر من محلول الزرنيخ الى الخلية ، وشغل مفتاح السيطرة. اترك التسحيح ليستمر مع تحريك سريع الى ان يظهر لون ازرق براق دائمي (ملاحظة 8) ، اوقف التسحيح ، وسجل قراءة الجهاز (الزمن باعشار الثانية).

رجع المؤقت الى اصفر ، واضف قطفة اخرى مقدارها 10 مللتر من محلول الزرنيخ واعد التسحيح بقياس كمية الكهربائية ، ويمكن عمل عدة تحليلات في الخلية نفسها. أعد التسحيح الى ان تتطابق قيم الزمن التي يتم الحصول عليها بحدود ± ثانية واحدة. والطريقة الانموذجية هي الحصول على ثلاث قيم جيدة لكل عينة.

احسب المللي مكافئات من As_2O_3 الموجودة في القطفة باستعمال المعادلة (4-5). سجل النسبة المئوية لـ As_2O_3 في العينة.

ملاحظات:

1- ان لـ As_2O_3 ميل للتبخير، لذلك يجب عدم اجراء التجفيف عند درجة حرارية عالية و/او لفترات طويلة من الزمن.
تحذير: يعد الزرنيخ ساما، ويمكن ان يكون الزرنيخ غير العضوي مسببا للسرطان. لذلك يجب اخذ تحذيرات مسبقة تامة لمنع تناول او ملامسة محاليل الزرنيخ.

2- يعد As(111) سهل التأكسد بالهواء في محلول قاعدي ، لذلك يجب معادلة المحلول بصورة عاجلة. ولاتخزن محاليل قاعدية لـ As(111).

3- لتحضير دليل الفينولفثالين، انظر ملاحظة 3 من طريقة العمل 3–7.

4- ان لمصادر التيار الثابت تنظيمات تيار مختلفة ، ويعد 10 الى 100 مللي امبير هو التيار النموذجي ، واي تيار في هذا المجال يكون مرضياً ، الا ان وزن العينة و/او حجم

القطفة يجب ان يثبت لقيم تيار اخرى. تعتمد طريقة العمل على عينات As_2O_3 10%. استشر مدرسك حول مدى التركيب المتوقع.

5- بالرغم من انه يمكن استعمال بيكرات قياسية، الا ان بيكرات خاصة طويلة الشكل بدون حافات هي الاكثر ملائمة كخلايا للتحليل الكهربائي.

6- تحضير محلول $KI-NaHCO_3$: اذب 24 غم من KI و 4.1 غم من $NaHCO_3$. وقطرة واحدة من محلول الزرنيخ في 400 مللتر من الماء.

7- لتحضير محلول دليل النشا، انظر ملاحظة 2 من طريقة العمل 3-28.

8- يمكن التفكير في ان يكون المفتاح المسيطر بشكل محبس كهربائي electrical stopcock ليسمح في هذه الحالة باضافة كميات صغيرة من I_3^- . ستجد بانه كلما اقتربت من نقطة النهاية تحتاج الى ايقاف التسحيح لتسحح الـ I_3^- المتكون (يلاحظ بشكل بعض الخطوط الملونة الزرقاء تتدفق من طبقة التوليد الكبيرة) بالتفاعل قبل اضافة الجزء التالي. تعتبرهذه طريقة عمل جيدة، ويوصى بها.

طريقة العمل 5 – 5: تعيين NaOCl في القاصر السائل (تسحيح بقياس كمية الكهرباء)

Determination of NaOCl in liquid Bleach (Coulometric Titration)

اساسيات: حسب المعادلة 3-5، يمكن توليد I_3 عند الانود، ويستعمل لاجراء تسحيحات بقياس كمية الكهربائية. ان احدى الطرق المتبعة لتعيين عامل مؤكسد هي استعمال تقنية التسحيح الراجع back– titration technique، وعلى سبيل المثال يحتوي القاصر السائل التجاري على ايون الهايبوكلوريت OCl^- الذي يؤكسد I^- الى I_3^- . تضاف زيادة من $Na_2S_2O_3$، وتعيين الزيادة بوساطة I_3 المتولد بقياس كمية الكهرباء، وتتم ملاحظة اشارة نقطة نهاية النشا– اليود عندما تتولد زيادة من I_3^-

وتتلخص التفاعلات في المعادلات 5-5 و 6-5:

$$OCl^- + 3I^- + 2H_3O^+ \rightleftarrows Cl^- + I_3 + 3H_2O \quad ...(5-5)$$

$$2S_2O_3^{2-} + I_3^- \rightleftarrows 3I^- + S_4O_6^{2-} \quad ...(5-6)$$

عند نقطة التكافؤ

(5–7) مللي مكافئات المؤكسد = مللي مكافئات المختزل

مللي مكافئات NaOCl + مللي مكافئات I_3^- = مللي مكافئات $Na_2S_2O_3$

بوساطة المعادلة 7–5 ، يمكن تعيين كمية NaOCl في عينة القاصر.

توجيهات: انقل قطعة مقدارها 5 مللتر من عينة القاصر (ملاحظة 1) الى دورق حجمي سعة 250– مللتر، وخفف الى الحجم بالماء.

نظف الكترودات الـ Pt بوضعها في HNO_3 ساخن دقائق عدة واشطفها جيدا بالماء. تاكد من ان الكترود الـ Pt الكبير مربوط بالنهاية الموجبة (احمر)، بينما الكترود الـ Pt الصغير في انبوبة الفصل مربوط بالنهاية السالبة (أسود).
نظم التيار عند حوالي 50 مللي امبير (ملاحظة 2).

ضع قضيب محرك في خلية التحلل الكهربائي (ملاحظة 3) وضع الخلية على محرك مغناطيسي. ثم ضع الكترود الـ Pt الكبير وانبوبة الفصل في الخلية بحيث لايلامسان قاع الخلية او القضيب المحرك. إملأ انبوبة الفصل بمحلول التحلل الكهربائي KI (ملاحظة 4) الى حد قريب من النهاية العليا، ثم اضف الباقي من محلول التحلل الكهربائي KI الى خلية التحلل الكهربائي. ان قطعة من ورقة ترشيح على المحرك المغناطيسي تمنح خلفية بيضاء جيدة لملاحظة اشارة نقطة النهاية الارجوانية. شغل المحرك، وافتح مفتاح السيطرة الى ان يستمر لون ارجواني ازرق براق بالبقاء (يجب ان يكون < ثانيتين)، ثم اعد المؤقت الى الوراء للصفر.

بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطعة مقدارها 5 مللتر من 0.02 عياري $Na_2S_2O_3$ (ملاحظة 5) الى خلية التحلل الكهربائي. ثم عايره بقياس كمية الكهربائية بتشغيل مفتاح السيطرة الى ان تتم ملاحظة نقطة نهاية النشأ – اليود (ملاحظة 6).

انقل قطعة مقدارها 5 مللتر من محلول القاصر المخفف الى خلية التحلل الكهربائي، وقطعة مقدارها 10 مللتر من 0.02 عياري $Na_2S_2O_3$ (ملاحظة 7).

سحح بقياس كمية الكهربائية الى ان تتم ملاحظة اشارة نقطة نهاية النشأ– اليود. يمكن تسحيح قطعات اضافية في الخلية نفسها ضمن تحديدات limitations حجم الخلية .

احسب العيارية المضبوطة لـ $Na_2S_2O_3$ من التسحيح الاول دون ان يحتوي على القاصر. بعد ذلك بوساطة المعادلة 7 – 5 ، احسب كمية الـ NaOCl في محلول القاصر المخفف. سجل النسبة المئوية (وزن لكل حجم) لـ NaOCl في محلول القاصر الاصلي.

ملاحظات:

1- ان هذه التجربة ذات دقة عالية، الا ان القاصر السائل ليس ثابتا جدا، حيث يفقد قوته التأكسدية اجزاء عدة من المئة كل شهر لذلك يجب تعيين قيم التحليل بحدود اسبوع واحد من تحليلات الطلبة.

2- ان لمصادر التيار الثابت تنظيمات تيار مختلفة، ويعتبر 10 الى 100 مللي امبير هو التيار النموذجي ، واي تيار في هذا المجال يكون مناسبا، الا ان حجم قطفة القاصر و $Na_2S_2O_3$ يمكن ان يحتاج الى تثبيت للحصول على اوقات تسحيح معقولة > 500 ثانية).

3- انظر ملاحظة 5 من طريقة العمل 5 – 4 .

4- تحضير محلول التحلل الكهربائي KI : اذب 3 غم من KI في 100 مللتر من الماء ، واضف 10 مللتر من حامض الخليك الثلجي ، و 1 مللتر من محلول النشأ. انظر ملاحظة 2 من طريقة العمل 3 – 28 لتحضير محلول دليل النشأ.

5- تحضير 0.02 عياري $Na_2S_2O_3$: سخن لتر واحد من الماء الى الغليان، وغطيه بوساطة زجاجة ساعة، اغلي لمدة خمس دقائق ثم برد واضف 5 غم من $Na_2S_2O_3.5H_2O$ و 1 غم من Na_2CO_3. حرك الى ان يذوب ، وانقله الى قنينة زجاجية نظيفة.

6- انظر ملاحظة 8 من طريقة العمل 5 – 4.

7- ان هذا كاف ليتفاعل مع كل اليود الناتج بوساطة المعادلة 5 – 5 ويجهز زيادة من $S_2O_3^{-2}$ فيما اذا كان القاصر الاصلي يحتوي على > 7% NaCl .

طريقة العمل 5 – 6 : تعيين Cu و Ni في المونيل (بولاروغرافيا)
Determination of Cu and Ni in Monel (Polarography)

اساسيات : إنّ مبادئ البولاروغرافيا موجودة في الفصل 17 من الكتاب النظري ، ويجب استعراض هذه المادة قبل المباشرة بهذا التحليل. واساساً فالاشارة الكمية ، التي هي تيار الانتشار الحدي diffusion current limiting، تتناسب طرديا مع تركيز المحلل analyte في المحلول. ويقدر ثابت التناسب بوساطة محاليل قياسية.

ان الالكتروليت الساند Supporting electroyte المستعمل في هذه الطريقة هو منظم الحامضية NH_4Cl/NH_3 ، وفيه يبدى النحاس موجتين (+2←+1←0)، بينما يبدى النيكل موجة واحدة (+ 2 ← 0) عند جهد سالب كثير الى حد بعيد ويستعمل ترايتون X – 100 (Triton X – 100) كمانع او معوق اعظم maximum Suppressor بدلاً من عمل محاليل قياسية فردية حاوية على Cu و Ni فقط ، فان طريقة العمل تستعمل لمحاليل قياسية خليطة حاوية تقريباً على النسبة نفسها لـ Cu و Ni كما في سبيكة المونيل ، وبهذه الطريقة يعوض عن تأثيرات مكونات المحلول (لـ Cu على موجة الـ Ni) مما يؤدي الى تعيين ذي دقة عالية. ان المحاليل القياسية تغطي المجال لحوالي 60% Ni – 40% Cu الى 75%Ni – 25% Cu . كثيراً مايحتوي المونيل على نسبة مئوية صغيرة لعناصر اخرى مشابهة مثل الـ Fe .

توجيهات : ركب جهاز البولاروغرافيا والخلية كما هو موضح في الفصل 17 من الكتاب النظري ، واستشر المدرس حول تفاصيل البولاروغرافيا الخاص المستعمل.

حضر محاليل أُم قياسية حاوية على 0.005 فورمالي Cu ، واخرى حاوية على 0.01 فورمالي Ni معلومة بدقة ± 0.5% .

زن عينات مقدارها 0.2 غم (± 1 ملغم) من المونيل ، وانقلها الى بيكرات سعة 150 – مللتر. اذب كل عينة في 4 الى 5 مللتر من 6 فورمالي HNO_3 بالتسخين في غرفة طرد البخار، وانقل المحاليل كمياً الى دوارق حجمية سعة 100 – مللتر، ثم خفف الى العلامة بالماء.

حضر ثلاثة محاليل قياسية للعمل كالاتي : -

1- انقل 25 مللتر من محلول الأُم القياسي للنيكل و 15 مللتر من محلول الأُم القياسي للنحاس الى دورق حجمي سعة 100 - مللتر باستعمال ماصات حجمية .

2- انقل 20 مللتر من محلول الأُم القياسي للنيكل و 20 مللتر من محلول الأُم القياسي للنحاس الى دورق حجمي سعة 100- مللتر باستعمال ماصات حجمية .

3- انقل 15 مللتر من محلول الأُم القياسي للنيكل و 25 مللتر من محلول الأُم القياسي للنحاس الى دورق حجمي سعة 100 - مللتر باستعمال ماصات حجمية .

اضف 50 مللتر من محلول منظم الحامضية (ملاحظة 1) الى كل محلول قياسي ، وخفف الى العلامة بالماء .

حضر محاليل عينة مخففة بنقل قطفات مقدارها 10 مللتر من محلول عينة المونيل المحضر اعلاه الى دورق حجمي سعة 100 - مللتر باستعمال ماصة حجمية ، ثم اضف 50 مللتر من محلول منظم الحامضية وخفف الى العلامة بالماء .

اشطف الخلية البولاروغرافية بالمحلول القياسي 1 ، ثم املاءها بالمحلول . اطرد الاوكسجين deaerate لمدة سبع الى عشرة دقائق بامرار N_2 مشبع بالماء الى المحلول . اوقف امرار ال N_2 ، و اسمح له بدخول الخلية فوق سطح المحلول لمنع O_2 من دخول الخلية سجل البولاروغرام Polarogram من 0 الى -2 فولت مقابل الكترود الكالوميل المشبع SCE . ثبت حساسية التيار لتبقي الموجات الثلاث كلها على المقياس (ملاحظة 2) .

اعد العملية مع محاليل قياسية ومحاليل عينة اخرى . ثم حضر منحنيات معايرة لـ Cu و Ni برسم تيار الانتشار (ملاحظة 3) مقابل التركيز ومن منحني المعايرة قدّر تراكيز ال Cu و Ni في المحلول المخفف لعينة المونيل . سجل النسبة المئوية لـ Cu و Ni في عينة المونيل . و سجل جهود نصف الموجة half- Wave potentials لموجتي ال Cu وموجة ال Ni .

ملاحظات :

1- تحضير محلول منظم الحامضية (2 فورمالي NH_3 - 2 فورمالي NH_4Cl) : اذب 53.4 غم من NH_4Cl في 300 مللتر من الماء ، وانقله الى دورق حجمي سعة 500 مللتر ، ثم اضف 66 مللتر من NH_3 و 10 قطرات من 0.5% تريتون X - 100 . خفف الى العلامة بالماء .

2- يوصى باستعمال تنظيم ذي حساسية عالية لقياس موجات الـ Cu ثم يحول الى حساسية واطئة قبل تسجيل موجة الـ Ni.

3- يمكن استعمال الطول الكلي لموجتي الـ Cu كأشارة مقياس لـ Cu ، وتقاس موجة الـ Ni كفرق بين مستوى انتشار الـ Ni diffusion plateau Ni ومستوى انتشار الـ Cu.

طريقة العمل 5 - 7 : تعيين Pb في الكازولين (بولاروغرافيا)

Determination of Pb in Gasoline (Polarography)

اساسيات : ان مبادئ البولاروغرافيا موجودة في الفصل 17 من الكتاب النظري ، ويجب استعراض هذه المادة قبل المباشرة بهذا التحليل واساسا فالاشارة الكمية ، الذي هو تيار الانتشار الحدي ، تتناسب طردياً مع تركيز المُحلَّل analyte في المحلول . ويقدر ثابت التناسب بوساطة محاليل قياسية .

تتضمن هذه الطريقة ايضا خطوة فصل Separation Step ويعني هذا انه يجب فصل الرصاص من الكازولين. يتم الفصل باستخلاص extracting الكازولين بوساطة HCl المركز، حيث يتحول رابع اثيل الرصاص tetraethyl lead الى معقد كلورو Chlorocomplex في الطور المائي . استعرض استخلاص السائل السائل liquid - liquid extraction في الفقرة 18 - 4 من الكتاب النظري .

يُظهر الرصاص في وسط من HCl موجات بولاروغرافية معروفة بصورة جيدة ، لذلك يمكن تسجيل بولاروغرام للمحلول المستخلص extracting Solution بعد التخفيف بالماء . ان النهايات العظمى البولاروغرافية Polarographic maxima ليست مشكلة خطيرة في هذا التحليل ، لانه يمكن ان يضاف تريتون X - 100 للتخلص من النهايات العظمى .

توجيهات : بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات مقدارها 20 مللتر من الكازولين مضاف اليه الرصاص leaded gasoline و20مللتر من HCl الى دوارق مخروطية سعة 125 - مللتر. حرك جيداً ، واتركه ليبقى في بيكر من الماء المغلي (ملاحظة 1) لمدة 30 دقيقة . انقل المزيج

الى قمع فصل Separatory funnel ، واسحب الطبقة المائية السفلى الحاوية على الرصاص الى دورق حجمي سعة 100 – مللتر. اشطف الدورق المخروطي بالماء واضف ماء الى طبقة الكازولين في قمع الفصل.

اسمح للطبقتان بالفصل (ملاحظة 2)، ثم اسحب الطبقة المائية الى الدورق الحجمي سعة 100 – مللتر الحاوي على جزء HCl. اضف قطرتين من 0.5% تريتون X – 100، وخفف الى العلامة بالماء.

حضر محاليل قياسية للرصاص حاوية على 0.1، 0.5 و 1.0 مللي فورمالي Pb(mF) من محلول الأم القياسي الحاوي على 10 مللي فورمالي $Pb(NO_3)_2$ (ملاحظة 3).

يجب ان تحتوي المحاليل القياسية 20 مللتر من HCl وقطرتين من 0.5% تريتون – 100 X في حجم نهائي 100 مللتر.

ركب الجهاز البولاروغرافي والخلية كما هو موضح في الفقرة 17 – 2 من الكتاب النظري، واستشر المدرس حول تفاصيل البولاروغرافيا الخاص المستعمل.

اشطف الخلية البولاروغرافية بمحلول قياسي لـ 0.1 Pb مللي فورمالي ثم املأ الخلية بالمحلول القياسي. اطرد الاوكسجين لمدة 7 الى 10 دقائق بامرار N_2 مشبع بالماء الى المحلول. اوقف امرار الـ N_2 واسمح لـ N_2 بدخول الخلية فوق مستوى سطح المحلول لمنع O_2 من دخول الخلية. سجل البولاروغرام من 0 الى –1 فولت مقابل الكترود الكالوميل المشبع، ثم ثبت حساسية التيار لتبقى موجة الـ Pb على المقياس (ملاحظة 4).

اعد العملية مع محاليل قياسية ومحاليل عينة اخرى. حضر منحني معايرة لـ Pb برسم التيار الحدي مقابل التركيز في المحاليل القياسية. ومن منحني المعايرة، قدر محتوى الـ Pb في محلول الـ HCl واحسب تركيز الـ Pb في عينة الكازولين. ثم سجل عدد غرامات رابع اثيل الرصاص لكل غالون من الكازولين لعينة الكازولين.

ملاحظات :

1- يمكن استعمال حمام بخاري ، اذا كان متوفراً.

2- في حالة تكوين مستحلب بسبب التحريك القوي جداً ، فانه قد يحتاج الى انتظار لليلة كاملة للحصول على فصل جيد لطبقتي السائل.

3- تعد $PbCl_2$ المادة القياسية المفضلة ، الا ان مقدار ذوبانه في الماء اكثر بقليل فقط لتحضير 10 مللي فورمالي في الماء البارد. ومع ذلك بوساطة تسخين المحلول تسهل عملية الاذابة ، ويمكن تحضير محلول 10 مللي فورمالي. وكبديل يمكن استعمال $Pb(NO_3)_2$.

4- يجب استعمال اعلى حساسية ، والتي لاتزال تسمح لمنحني تيار الانتشار للرصاص بالبقاء على المقياس لتقليل شك قياس التيار الى الحد الادنى.

طريقة العمل 5 – 8 : تعيين SO_4^{2-} في ماء البحر (بولاروغرافيا)

Determination of SO_4^{2-} in seawater (Polarography)

اساسيات : تتضمن طريقة العمل هذه الاختزال البولاروغرافي polarographic reduction لـ Pb^{2+} والذي تم استخدامه في طريقة العمل 5 – 7. في هذه الطريقة يتم تعيين الـ SO_4^{2-} باضافة زيادة من Pb^{2+} ليتم ترسيب الـ $PbSO_4$ ، ومن ثم قياس الزيادة من Pb^{2+} بولاروغرافيا. ولتقليل ذوبانية الـ $PbSO_4$ الى مستوى مقبول يستعمل مذيب ممزوج mixed solvent حاوي على 20% ايثانول.

ان كمية الـ SO_4^{2-} الموجود تساوي كمية الـ Pb^{2+} المضافة ناقصاً الكمية الزائدة من Pb^{2+} والتي تم تعينها بولاروغرافيا. لطريقة العمل القابلية على قياس تركيز الكبريتات الى افضل من ± 1%.

توجيهات : حضر محاليل أُم قياسية حاوية على 10 مللي فورمالي $Pb(NO_3)_2$ ، واخرى حاوية على 10 مللي فورمالي Na_2SO_4.

يتم تحضير محاليل قياسية للعمل بنقل قطفات مقدارها 10 مللتر من محلول الام القياسي للرصاص الى خمس دوارق حجمية سعة 100 – مللتر باستعمال ماصة حجمية. أضف

20 مللتر من 95% ايثانول ، وقطرة واحدة من 3 فورمالي HNO_3 وقطرتين من 0.5% تريتون x – 100 الى كل دورق باستعمال ماصة حجمية سعة 2 مللتر. اضف بعد ذلك كميات مختلفة (0 ، 2 ، 4 ، 6 ، 8 مللتر) من محلول الام القياسي لـ Na_2SO_4 الى مجموعة الدوارق الحجمية. حركها جيداً ، وخفف الى العلامة بوساطة 0.05 فورمالي NaCl.

يتم تحضير العينات بالطريقة نفسها عدا انه يتم استعمال 2 مللتر من عينة ماء البحر (ملاحظة 2) بدلاً من محلول الام القياسي لـ Na_2SO_4.

ركب الجهاز البولاروغرافي والخلية كما هو موضح في الفقرة 17 – 2 من الكتاب النظري ، واستشر المدرس حول تفاصيل البولاروغراف الخاص المستعمل.

اشطف الخلية البولاروغرافية بالمحلول القياسي الاول ، واملأها بالمحلول. اطرد الاوكسجين لمدة 7 الى 10 دقائق بامرار N_2 مشبع بالماء الى المحلول. اوقف امرار N_2 ، واسمح لـ N_2 بدخول الخلية فوق مستوى سطح المحلول لمنع O_2 من دخول الخلية. ثم سجل البولاروغرام من 0 الى 1 فولت مقابل الكترود الكالوميل المشبع وثبت حساسية التيار لتبقى موجة الـ Pb على المقياس (ملاحظة 2).

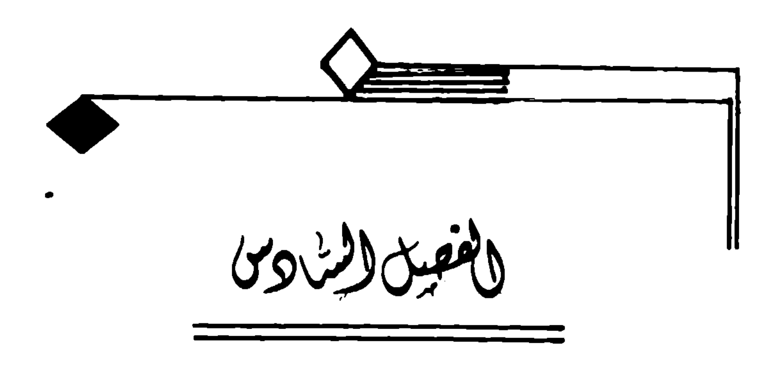
اعد العملية مع محاليل قياسية ومحاليل عينة اخرى. حضر منحني معايرة برسم تيار انتشار الـ Pb مقابل مليغرامات الـ SO_4^{2-} المضافة مع المحاليل القياسية (ملاحظة 3). ومن منحني المعايرة عين مليغرامات الـ SO_4^{2-} في 2 مللتر من عينة ماء البحر ثم سجل اجزاء لكل مليون (مليغرامات لكل لتر) من SO_4^{2-} في عينة ماء البحر.

ملاحظات :

1. يمكن استعمال هذه الطريقة مع عينات اخرى من الماء ، على سبيل المثال مياه بئر مالح ، الا ان كمية العينة المأخوذة وحجم القطفة لمحاليل الام القياسية يمكن ان تحتاج الى تثبيت. استشر المدرس حول مدى التركيب المتوقع اذا لم تكون العينات من ماء البحر.

2. يجب استعمال اعلى حساسية ، والتي لاتزال تسمح لمنحني تيار الانتشار للرصاص بالبقاء على المقياس لتقليل شك قياس التيار الى الحد الادنى .

3. لاحظ في هذه الطريقة ، ان كمية الزيادة من Pb ، وكذلك تيار الانتشار المقاس يقلان بزيادة اضافة الـ SO_4^{2-} ، وهذا يعني ان للخط المعاير Calbiration line ميل سالب .



طرائق الفصل

Separation Procedures

تبحث الفصول 2 الى 5 من الكتاب النظري بصورة رئيسة في تقنيات كمية مختلفة quantitative techniques (الخطوة 4 في عمليات التحليل كلها) ومن ناحية اخرى يهتم الفصل السادس بالخطوة 3 من الفصل. وبوضوح، وبعد اجراء الفصل فان خطوة التعيين الكمي لاتزال ضرورية لاكمال التحليل، لذلك ولبعض طرائق عمل الفصل الموضحة فان المحلل يرجع الى طريقة عمل اخرى، حيث يستمر التعيين الكمي.

تعد كروماتوغرافيا الغاز gas chromatography من تقنيات الفصل المهمة جداً، وبسبب دراستها عادة في مختبر الكيمياء العضوية فان هذا الفصل يشتمل فقط على طريقة عمل واحدة لكروماتوغرافيا الغاز. يشتمل هذا الفصل على بعض طرائق العمل الانموذجية، حيث تتضمن استخلاص سائل – سائل liquid – liquid extraction، وكروماتوغرافيا التبادل الايوني ion – exchnge chromatography، وكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة thin – layer chromatography، ويجب الاشارة الى انه في طريقة العمل 3 – 14 تم استخلاص النيكوتين من عينة التبغ بوساطة مذيب عضوي كخطوة فصل، وفي طريقة العمل 5 – 7 تم استخلاص الرصاص من عينة الكازولين بوساطة HCl كخطوة فصل.

طريقة العمل 6 – 1 : فصل Cu من عناصر في سبيكة (استخلاص سائل – سائل)

Separation of Cu from Metals in an Alloy (Liquid – Liquid Extraction)

اساسيات : تقريباً يعد نيوكبريون neocuproin (2، 9– ثنائي مثيل– 1، 10– فينانثرولين) 2, 9– dimethyl– 1, 10– phenanthroline تحت ظروف مناسبة كاشف خصوصي Specific reagent لـ Cu(I). ويكون المعقد المتكون ذائباً في الكلوروفورم Chloroform ، وبالاضافة الى ذلك يمتص بقوة عند 457 نانومتر. يمكن استعمال هذه الطريقة لتقدير النحاس في سبائك مختلفة مثل حديد الصهر cast iron ، وسبيكة اللحام solder ، وسبائك الفولاذ.

تذاب عينة السبيكة ، ثم يختزل Cu(II) الى Cu(I) بوساطة هيدروكلوريد هيدروكسيل امين hyrroxylamine hydrochloride ($NH_2OH.\ HCl$). وتستعمل سترات الصوديوم كعامل حجب masking agent لمنع التداخل من قبل عناصر أُخرى.

توجيهات : بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات مقدارها 10 مللتر من السبيكة المذابة (ملاحظة 1) الى قمع الفصل. أضف 5 مللتر من 10% محلول هيدروكلوريد هيدروكسيل امين و 10 مللتر من 30% محلول سترات الصوديوم ، ثم أضف NH_3 الى ان تصبح الـ pH حوالي 4 (ملاحظة 2). أضف 10 مللتر من 0.1% نيوكبريون (ملاحظة 3) و 10 مللتر كلوروفورم ($CHCl_3$) ، وحرك لمدة 30 ثانية ، ثم اسمح للطبقات بالفصل ، واسحب الطور الاسفل من $CHCl_3$ الى دورق حجمي سعة 25 – مللتر. اعد الاستخلاص مع جزء اخر من الكلوروفورم مقداره 5 مللتر ، واضف طور الكلوروفورم الى الدورق الحجمي ، ثم خفف الى العلامة بالكلوروفورم.

قس الامتصاصية عند 457 نانومتر (ملاحظة 4) مقابل انموذج مقارن محضر بابدال 10 مللتر من الماء بدلاً من العينة اعلاه. حضر منحني معايرة باستعمال 10 مللتر من محاليل الـ Cu القياسية الحاوية على 10 الى 20 مايكروغرام من Cu لكل مللتر بدلاً من العينة اعلاه.

سجل النسبة المئوية لـ Cu في السبيكة.

ملاحظات :

1 – استشر المدرس حول طريقة لاذابة السبيكة ، ووزن مناسب للعينة . بعد ان تتم اذابة العينة ، يجب ان تنقل الى دورق حجمي سعة 100 – مللتر ، وتخفف الى العلامة بالماء . يجب ان يحتوي هذا المحلول على 1 الى 2 ملغم من Cu .

2 – يمكن استعمال ورقة كونغو الاحمر congo red paper او ورقة دليل ال pH indicating pH paper .

3 – نيوكبريون في ايثانول مطلق .

4 – انظر طريقة العمل 4-1 لعمل المطياف الضوئي .

طريقة العمل 6-2 : فصل Zn من Ni (كروماتوغرافيا التبادل الايوني)

Separation of Zn from Ni Ion-Exchange Chromatography

اساسيات : إن المبادئ الاساسية لكروماتوغرافيا التبادل الايوني موجودة في الفقرة 19-4 من الكتاب النظري ، حيث تم الاشارة الى امكانية بقاء المعقدات الايونية السالبة anionic complexes لايونات العناصر على اعمدة التبادل الايوني السالب anion ecchange columns . حيث يمكن ان يتم فصل ايونات العناصر بالافادة من الفرق في ثوابت تكوينها للمعقدات .

هناك مدى واسع لاستقرارية معقدات الكلورو chloro complexes ، وهكذا فبالسيطرة على $[Cl^-]$ يمكن فصل ايونات عناصر عديدة بوساطة كروماتوغرافيا التبادل الايوني . في هذه الطريقة يكون Zn^{2+} حالا معقدات $ZnCl_3^-$ ، $ZnCl_4^{2-}$ في 2 فورمالي HCl ، بينما لايكون ال Ni^{2+} هذه المعقدات . وهكذا عندما يمرر محلول حاوي على Zn(11) و Ni(11) في 2 فورمالي HCl خلال عمود تبادل ايوني سالب ، فإن الخارصين يبقى ، ويمر النيكل خلال العمود ويزاح eluted .

بعد ذلك يستعمل الماء كمزيح eluent ، والذي يقلل $[Cl^-]$ الى قيمة واطئة كافية بحيث يكون Zn (II) بصورة رئيسة بشكل ايوني موجب ، ويزاح من العمود ، ومن ثم يجمع .

والان يمكن اجراء تعيين كمي للمحلول الحاوي على Ni(11) والمحلول الحاوي على Zn(11) بالتسحيح مع EDTA كما هو موضح في طريقة العمل 3-21.

توجيهات : حضر عمود تبادل ايوني (ملاحظة 1) بملأ انبوبة (ملاحظة 2) براتنج resin تبادل ايوني سالب ذي قاعدية قوية وشبيكات 50 الى 100 (50 to 10 – mesh) (ملاحظة 3)، مع ترك فراغ 10 الى 15 سم عند النهاية العليا للانبوبة. اغسل العمود بوساطة 50 مللتر من 6 فورمالي NH_3، يتبعه 100 مللتر من الماء، واخيرا بوساطة 100 مللتر من 2 فورمالي HCl (ملاحظة 4). لاتسمح لمستوى السائل بالنزول الى اسفل سطح الراتنج، وانما اجعله ينزل الى اعلى سطح الراتنج بالضبط. الان اصبح العمود جاهزا للاستعمال.

بوساطة ماصة حجمية، انقل 10 مللتر من العينة (ملاحظة 5) الحاوية على Zn(11) و Ni(11) الى العمود، واسمح للعينة بالانسياب خلال العمود، واجمع المزاح في دورق مخروطي سعة 250– مللتر. إغسل الجدار الداخلي للعمود بوساطة عدة دفعات من 2 فورمالي HCl (مقداركل دفعة 3 الى 4 مللتر)، واسمح لمتسوى السائل بالنزول الى سطح (ولكن ليس اسفل السطح) الراتنج في كل مرة قبل اضافة الجزء التالي من HCl. بعد ذلك مرر 50 مللتر من 2 فورمالي HCl خلال العمود لازاحة النيكل، ثم حلل محتوى Ni بالتسحيح مع EDTA كما هو معطى في طريقة العمل 3-21.

ابدل الدورق المخروطي سعة 250– مللتر المستعمل لجمع Ni(II) بدورق مخروطي سعة 500 – مللتر، وازح Zn(II) بامرار 100 مللتر من الماء خلال العمود بمعدل 3الى 4 مللتر/ دقيقة. حلل محتوى الـ Zn بالتسحيح مع EDTA كما هو معطى في طريقة العمل 3-21. عند اقتراب اشارة نقطة النهاية (يدل اللون الارجواني على وجود الشكل الاحمر والشكل الازرق للدليل)، مرر جزء آخر من الماء مقداره 50 مللتر خلال العمود، واجمعه في المحلول المسحح. وعندما يتغير لون الدليل نحو الاحمر، ينقل Zn(II) اضافي من العمود، ويجب اعادة طريقة عمل نقطة النهاية هذه. وفي حالة عدم حدوث تغير اضافي، فإن الازاحة تكون قد تمت، ويجب اجراء التسحيح الى ان يتم الوصول الى اشارة نقطة النهاية وهي اللون الازرق الصافي.

ملاحظات :

1- يوصى بتحضير عمودين ، مما يساعد المحلل على اجراء تحليلين في وقت واحد.

2- إن الحجم الانموذجي لعمود تبادل ايوني هو 30 الى 40 سم طول ، و 1 الى 4.5 سم قطر. ويمكن استعمال سحاحة مع قطعة من الصوف الزجاجي توضع في القاع لمنع جزيئات ارالاتنج من سد العمود.

3- يوصى باستعمال راتنج من نوع Dowex -1 او Amberlite IRA-400 . ويجب تكسير كتل الراتنج بوساطة قضيب زجاجي.

4- إن معدل السريان المناسب هو 4 الى 5 مللتر/ دقيقة ، والذي يمكن التحكم به بوساطة المحبس عند استعمال سحاحة.

5- يجب تجهيز العينات في دوارق حجمية سعة 100 - مللتر، ويجب ان تحتوي على 5 الى 15 مللي مول من كل من Zn(11) و Ni(11) . ثم اضف 16 مل من HCl ، وخفف الى العلامة بالماء.

طريقة العمل 6-3 : تعيين المحتوى الايوني الموجب في ماء عسر (كروماتوغرافيا التبادل الايوني)

Determination of Cation content in Hard water(Ion-Exchange Chromtography)

اساسيات : عندما يمرر محلول حاوي على ايونات موجبة خلال عمود تبادل ايوني موجب بشكل H^+ ، فإن المزاج سيحتوي على تركيز من H_3O^+ مكافئ لشحنة الايون الموجب في المحلول. ويعين تركيز الـ H_3O^+ بالتسحيح مع NaOH ، وتعد الطريقة مفيدة لتعيين المحتوى الملحي في امدادات الماء.

يمكن تسجيل نتائج التحليل (الحامضية المعدنية المكافئة equivalent mineral acidity على شكل مللي مكافئات millilequiva-lents لكل لتر او على هيئة $CaCO_3$ بشكل اجزاء لكل مليون (مليغرامات من $CaCO_3$ لكل لتر). ولان $CaCO_3$ يجهز ايون واحد من Ca^{2+} فإن قيمة n هي 2.

كثيرا ماتكون عينات الماء التجارية قلوية بسبب وجود HCO_3^- و CO_3^{2-} او OH^- ، وهذا يعني بان هذه الايونات تعادل بعض من H_3O^+ المتحرر عند امرار العينة خلال عمود التبادل الايوني ، مؤدية الى نتيجة واطئة للمحتوى الكلي للايونات الموجبة . يمكن تعيين القلوية بتسحيح عينة من الماء مع NaOH الى نقطة النهاية نفسها المستعملة مع العينة المتبادلة ايونيا ، ومن ثم اضافة هذه القيمة الى الحامضية المعدنية المكافئة للحصول على المحتوى الكلي للايونات الموجبة .

توجيهات : حضر عمود تبادل ايوني موجب بوساطة التقنية الموضحة في طريقة العمل 6-2 ، ولكن باستعمال راتنج تبادل ايوني موجب ذي حامضية قوية وشبيكات 50 الى 100 (ملاحظة 1) . اغسل العمود بوساطة 250 مللتر من 2 فورمالي HCl للتأكد من ان الراتنج اصبح بشكل H^+ . اشطف بالماء بحيث لايحتاج جزء من المزاح مقداره 10 مللتر الى اكثر من قطرة او قطرتين من 0.02 عياري NaOH (ملاحظة 2) لتعطي تفاعل قلوي باستعمال دليل بروموكريسول الاخضر bromo- cresol green (ملاحظة 3) . لاتسمح لمستوى السائل بالنزول الى اسفل الراتنج ، وانما ينزل الى اعلى سطح الراتنج بالضبط . الى ان يصبح العمود جاهزا للعمل .

بوساطة ماصة حجمية ، انقل قطفات من العينة مقدارها 100 مللتر (ملاحظة 4) الى بيكرات سعة 150 – مللتر ، ثم انقل عينة الى العمود ، واسمح لها بالسريان خلال العمود بمعدل 3 الى 4 مللتر/ دقيقة . اجمع المزاح في دورق مخروطي سعة 250 – مللتر ، ثم اغسل البيكر والجدار الداخلي للعمود بوساطة عدة اجزاء صغيرة من الماء المقطر . والآن مرر 50 مللتر من الماء المقطر خلال العمود ، واضف الغسول المزاح الى المزاح الاولى ، ثم اضف قطرتين من دليل بروموكريسول الاخضر.

سحح مع 0.02 عياري NaOH الى ان يتم الوصول الى اشارة نقطة النهاية الخضراء .
قدر تصحيح الانموذج المقارن بتسحيح 150 مللتر من الماء المقطر حاوي على دليل بروموكريسول الاخضر مع 0.02 عياري NaOH .

اذا كان ضروريا ، فقدر تصحيح قلوي alkalinity correction بتسحيح عينة مقدارها 100 مللتر مباشرة مع 0.02 عياري NaOH ، باستعمال قطرتين من دليل

بروموكريسول الاخضر، ثم اضف هذه القيمة الى قيمة التسحيح التي تم ايجادها اعلاه.

سجل المحتوى الايوني الموجب بشكل مللي مكافئات لكل لتر، وعلى هيئة $CaCO_3$ بشكل اجزاء لكل مليون (مليغرامات من $CaCO_3$ لكل لتر).

ملاحظات:

1- يوصى باستعمال راتنج من نوع Dowex-SO او 120- Amberlite IR، ويجب تكسير كتل الراتنج بوساطة قضيب زجاجي.
2- حضر 0.02 عياري NaOH بتخفيف 0.1 عياري NaOH محضر في طريقة العمل 7-3 بوساطة ماء مغلي.
3- لتحضير دليل بروموكريسول الاخضر، انظر ملاحظة 1 من طريقة العمل 3-6.
4- يجب ان تحتوي عينات الماء على 4 الى 8 مللي مكافئ / لتر، وثبت حجم القطفة اذا كان التركيب المتوقع خارج هذا المدى.

طريقة العمل 6-4: تشخيص مكونات صبغية (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة)

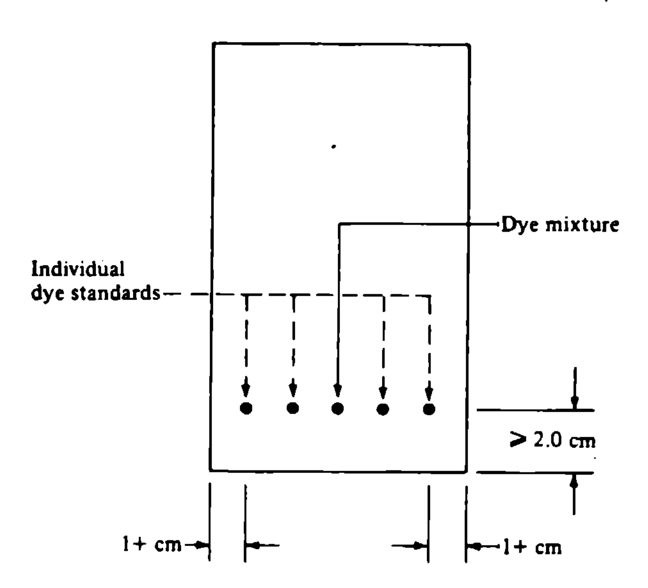
Identification of Dye Components(Thin-Layer Chromatography)

اساسيات: إن الافكار الاساسية لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة موجودة في الفقرة 19-7 من الكتاب النظري. في هذه الطريقة يبقع Spotted مزيج صبغي ومحاليل صبغية قياسية على صفيحة طبقة رقيقة (هلام السليكا) Silica gel، حيث يظهر كروماتوغرام Chromatogram بوساطة مذيب حاوي على خلات الاثيل ethyl acetate وميثانول وماء. ولان مكونات المزيج هي اصباغ، تكون البقع الظاهرة مرئية للعين ولاتحتاج الى اية تقنيات لاظهار البقعة spot – development techniques (انظر الفصل 19 من الكتاب النظري).

تشخص المكونات بالمقارنة مع اصباغ معلومة تبقع على الصفيحة نفسها عند الوقت نفسه. وللتسجيل تحسب قيم الـ R_f بوساطة المعادلة 1-6

$$R_f = \frac{\text{المسافة التي تحركتها البقعة}}{\text{المسافة التي تحركها المذيب}} \quad (6\text{-}1)$$

توجيهات : بوساطة ماصة مايكروئية micropipet (ملاحظة 1) ، بقع 2 مايكرولتر من كل من المزيج الصبغي ومحاليل الاصباغ القياسية (ملاحظة 2) على مسافة 2سم من الحافة السفلى لصفيحة طبقة رقيقة من هلام السليكا ذات ابعاد 5 في 20 سم ، كما هو مبين في الشكل 6-1 (ملاحظة 3) . يجب ان تكون البقع على خط مستقيم ، والا يكون زمن الاظهار development time مختلف للبقع المختلفة. ضع مسطرة بجانب الصفيحة ، واشر بحرص عند الحافة السفلى للصفيحة مكان خط بقعة العينة ، ونقطة على مسافة 10 سم اعلى الخط :

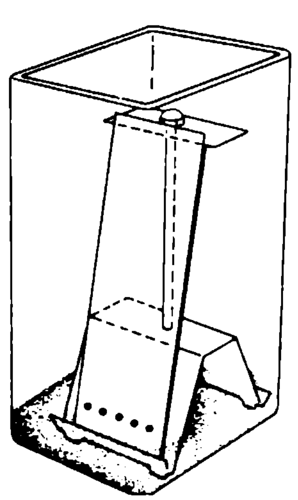


شكل 6-1 : صفيحة مبقعة لكروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

عرّض الصفيحة لجو الغرفة لمدة 10 دقائق لتبخير المذيب المستعمل للعينات الصبغية ، او استعمل مجفف شعر لحوالي دقيقة واحدة.

حضر مذيب الاظهار developing solvent بمزج 40 مللتر من خلات الاثيل و 10 مللتر من الميثانول و10 مللتر من الماء ، ثم ضع 50 مللتر منه في الحوض (كاف لجعل عمق المذيب 1 سم). ضع وسادة من ورق نشاف مشبع ذات ابعاد 10 سم في 20 سم (ملاحظة 4) مقابل الوجه الداخلي لاحد الجدران العريضة لخزانة الاظهار (ملاحظة 4) ، ثم ميل الخزانة بزاوية مناسبة ، واسكب المذيب الى الخزانة عند قمة الوسادة المشبعة. بهذه الطريقة تصبح الوسادة رطبة بمذيب الاظهار (الناقل) carrier ، ومن الضروري الانتظار الى ان يصعد الناقل الى اعلى الوسادة ، حيث تلتصق الوسادة الرطبة بجدار الحوض. عدل الخزانة وضع الغطاء فوقها. يجب ان تعطي الـ 60 مللتر من المذيب عمق حوالي 1 سم عند قاع الخزانة. انتظر لمدة 10 الى 15 دقيقة لضمان تشبع الهواء داخل الخزانة بابخرة المذيب.

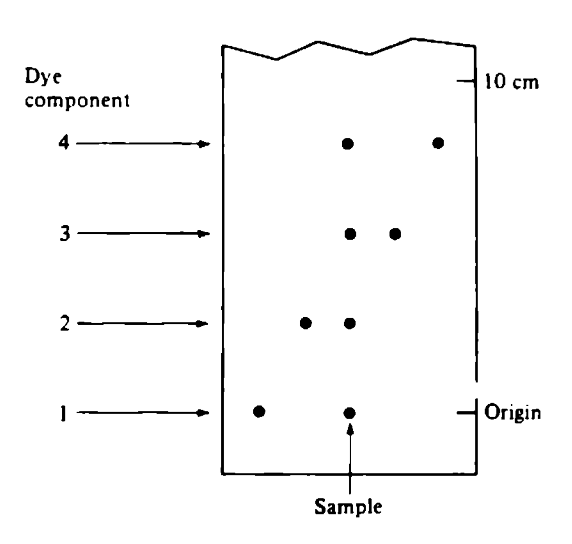
ضع الصفيحة المبقعة spotted plate (ملاحظة 5) على الحامل ، ومن ثم ضع الحامل في خزانة الاظهار كما مبين في الشكل 6-2 ، بحيث تكون حركة المذيب اقل مايمكن ، ورجع الغطاء بسرعة (ملاحظة 6).



شكل 6-2 : تركيب خزانة الاظهار، مبينا حامل وصفيحة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة Analtech N-100

الان يبدأ ظهور البقع كلما تحرك المذيب على الصفيحة بوساطة فعل الخاصية الشعرية capillary action ، ويستمر ظهور البقع الى ان تصل جبهة المذيب solvent front الى العلامة المؤشرة سابقا على حافة الصفيحة على بعد 10 سم. ويحتاج هذا 25 الى 30 دقيقة.

ارفع الغطاء، واخرج الصفيحة من الخزانة (ملاحظة 7)، ثم ضع الصفيحة في غرفة طرد البخار لمدة 15 دقيقة لتسمح للمذيب بالتبخر، او استعمل مجفف شعر لثوان عدة. إن الصفيحة التي تظهر عليها البقع يجب ان تكون مشابهة لتلك التي في الشكل 6-3. في المثال المبين يحتوي المزيج على المكونات الاربعة للصبغة كلها.



شكل 6-3 : صفيحة الاظهار مبينا فيها عملية فصل لعينة صبغة الى المكونات الاربعة بوساطة كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة.

سجل الاصباغ الموجودة في المزيج، وقيم الـ R_f للاصباغ باستعمال المعادلة 6-1.

ملاحظات :

1ـ تملأ الماصات المايكروئية بسهولة بمسك نهاية انبوبة زجاجية، وجعل نهايتها السفلى تمس بلطف سطح العينة المطلوبة، حيث ينسحب السائل بوساطة فعل الخاصية الشعرية.

2- يمكن توفير مجموعة من الاصباغ Analtech,Newark, Delaware، وتشمل المجموعة على السودان Sudan IV IV، والبسمارك القهوائي Bismak brownm، والرودامين rhodamine B B والاخضر الثابت fast green.

3- عندما تكون البقع في الاسفل كثيرا، فيمكن ان تغمر العينة في مذيب الاظهار، وينتج بعض الاذابة للعينة، والتي تؤدي الى تشوه البقع وتلوث المذيب الناقل.

4- يتم توفير الوسادات المشبعة ، والحوامل ، وخزانات الاظهار المناسبة من Analtech . Newark, Delaware

5- يمكن اظهار لحد اربع صفائح ذات ابعاد 5 في 20 سم في وقت واحد.

6- كبديل لهذا يمكن ترك الحامل في الخزانة ، ووضع الصفائح على الحامل باسرع مايمكن.

7- كبديل اخر اخر ج الحامل الداخلي من الخزانة ، ومن ثم اخرج الصفائح من الحامل. والان يمكن استعمال الخزانة لاظهار صفائح اكثر، ولكن اضف مذيب اذا كان ضروريا ليبقى مستوى السائل عند قاع الخزانة حوالي 1 سم. يجب تغيير الوسادة لمشبعة عند زوال التلوين discoloration، ويجب تبديل المذيب عندما يصبح ملونا او ضبابياً.

طريقة العمل 6-5: تحديد الكافئين في النواتج التجارية (كروماتوغرافيا الطبقة الرقيقة)

Detection of Caffeine in Commercial Products (Thin- Layer Chromatography).

اساسيات: ان الافكار الاساسية لكروماتوغرافيا الطبقة الدقيقة موجودة في الفقرة 19-7 من الكتاب النظري، وقد تم توضيح طرائق العمل المختبرية الاساسية في طريقةالعمل 6-4. في هذه الطريقة تم اذابة نواتج تجارية مختلفة في الكلوروفورم وبقعت على صفائح طبقة رقيقة من جل السليكا ، وقد بقعت عينة من كافئين نقي على الصفيحة للمقارنة. ويظهر الكروماتوغرام باستعمال 1:1 كلوروفورم :اسيتون كمذيب.

يتم تشخيص مواقع البقع بوضع الصفيحة في خزانة الاظهار فارغة، واضافة بلورات عدة من اليود. يتكثف اليود بصورة مميزة في المناطق الدائرية للمذاب (البقع)، حيث تظهر على شكل بقع برتقالية مقابل خلفية صفراء. ويجب قياس مواقع البقع بسرعة بعد اخراج الصفيحة ، لان اليود يتبخر خلال دقائق عدة تاركا الصفيحة عديمة اللون مرة ثانية.

توجيهات : اطحن اقراص العينات (ملاحظة 1)وعينة الكافئين الاصلية الى مسحوق ناعم. ثم انقل كلا منها الى انبوبة طرد مركزي صغيرة. واضف 3 مللتر من الكلوروفورم $CHCl_3$. امزجها تماما بتدوير ملعقة صيدلي Spatula في الانبوبة ، واسمح للاطوار بالفصل، واطرد مركزيا (اذا كان ضروريا) للحصول على فصل جيد.

اسحب 5 مايكرولتر من طبقة $CHCl_3$ (السفلى) بوساطة ماصة مايكروئية (ملاحظة 2) ، ثم بقع كل عينة على صفيحة طبقة رقيقة من جل السليكا (ملاحظة 3) ، وكما هو موضح في طريقة العمل 6 – 4 (انظر الشكل 6 – 1).

بعد تبخير المذيب ، تظهر البقع في 1:1 كلوروفورم : اسيتون (بالحجم)، وكما مبين في طريقة العمل 6 – 4 (انظر الشكل 6 – 2).

بعد ظهور البقع اخرج الصفيحة من الخزانة وجففها في الهواء لمدة عشر دقائق، ثم ضعها في خزانة اظهار فارغة. اضف عدة بلورات من I_2 الى قاع الخزانة ، وغطها. عندما تظهر البقع بصورة واضحة اخرج الصفيحة من الخزانة، واشر مواقع البقع بسرعة.

شخص اي من النواتج يحتوي على الكافئين بالمقارنة مع العينة الاصلية للكافئين. وباستعمال المعادلة 1 – 6 ، سجل قيمة R_f للكافئين، وكذلك قيم الـ R_f لاية بقع اخرى تم ملاحظتها.

ملاحظات :

1– تحتوي نواتج تجارية مختلفة على الكافئين ، مثل اناسين Anacin، وكوب Cope ، وايكسيدرين Excedrin ونو–دوز No – Doz. وهناك عينات لاتحتوي على الكافئين، مثل الاسبرين aspirin، والبوفرين Bufferin يمكن استعمالها لتوضيح عدم وجود الكافئين.

2– يمكن ازالة الطبقة العليا اولا بوساطة قطارة طبية

3– تتوفر صفائح الطبقة الرقيقة المصنوعة من هلام السليكا تجاريا، ويمكن تحضيرها بغمس شرائح زجاجية مجهرية microscope slides نظيفة في ملاط G – G slurry لهلام السليكا، يتألف من 35 غم من هلام السليكا في 100 مللتر من مذيب 1:2 كلوروفورم : ايثانول. ثم تجفف الشريحة الزجاجية عند 110مْ لمدة ثلاثين دقيقة.

طريقة العمل 6–6: تعيين السايكلوهيكسان في مزيج البنزين– التولوين (كروماتوغرافيا الغاز)

Determination of Cyclohexane in Benzene – Toluene Mixture (Gas Chromatography)

اساسيات: توجد مبادئ كروماتوغرافيا الغاز gas Chromatography في الفقرة 19 – 2 من الكتاب النظري. ويجب على الطلاب ان يكونوا على اطلاع بوحدة كروماتوغرافيا الغاز الخاص المتوفر، وكذلك بتقنية حقن injection العينات على العمود قبل محاولة اجراء التحليل الكمي.

في هذه الطريقة، يتم تحضير نسب حجمية معلومة من السايكلوهيكسان المراد تحليله ومحلول قياسي داخلي للبنزين benzene internal standard ، وتجرى عملية الكروماتوغرافيا. ويتم قياس ارتفاعات القمم peak hieghts ومساحاتها، ثم ترسم نسب المساحة (ونسب ارتفاع القمة) مقابل النسب الحجمية على منحنى معايرة. تضاف الكمية نفسها من المحلول القياسي الداخلي ال (او موجود في) عينة السايكلوهيكسان المعلومة، وتجري عملية الكروماتوغرافيا على المزيج، ثم تقاس نسب المساحة والارتفاع، وتقدر النسبة الحجمية للسايكلوهيكسان المراد تحليله من الرسوم البيانية المعايرة.

توجيهات : حضر الامزجة القياسية الاتية (ملاحظة 1 و 2).

1. 4% سايكلوهيكسان و 12% بنزين و 84% تولوين
2. 8% سايكلوهيكسان و 12% بنزين و 80% تولوين.
3. 12% سايكلوهيكسان و 12% بنزين و 76% تولوين
4. 16% سايكلوهيكسان و 12% بنزين و 72% تولوين.

اكتشفت طريقة كروماتوغرافيا غاز جيدة لفصل المكونات الثلاثة كلها في زمن مناسب بوساطة تغير درجة الحرارة، ومعدل سريان He ، وحجم العينة ، وحساسية المكشاف detector sensitivity (ملاحظة 3) . استشر المدرس حول القيم المناسبة التقريبية لهذه المتغيرات parameters.

بوساطة طريقة العمل المثلى، اعمل المحلول القياسي 3 عشر مرات تحت ظروف مماثلة. استعمل جهاز رسم بياني سريع للحصول على قياس دقيق لارتفاع القمة وعرضها W لقمتي السايكلوهيكسان والبنزين. احسب عدد الصفائح النظرية n(theoretical plates) و HETPو H للعمود. قس ، وسجل الوسط الحسابي mean ، والانحراف القياسي standard deviation، والانحراف القياسي النسبي retative standard deviation لـ (1) ارتفاع قمةالبنزين، (2) نسبة ارتفاعات القمم للبنزين/السايكلوهيكسان ، (3) مساحة قمة البنزين (ملاحظة 4) و(4) نسبة مساحات القمم للبنزين/السايكوهيكسان.

احصل على عينة مجهولة من المدرس والتي يجب ان تحتوي على 12٪ بنزين ثم اعمل كل محلول قياسي والمجهول لمرتين، وحضر منحنيات معايرة منفصلة لكل من ارتفاع القمة ومساحة القمة. احسب وسجل النسبة المئوية للسايكلوهيكسان في المزيج المجهول.

ملاحظات:

1. تحذير : يجب تناول البنزين بعناية كبيرة ، لانه من المحتمل ان يكون من المواد المسببة للسرطان . خذ تحذيرات مسبقة تامة لمنع التلامس مع البنزين.
2. تاكد من نقاوة كل مذيب بوساطة كروماتوغرافيا الغاز قبل تحضير الخلائط القياسية واستشر المدرس في حالة وجود شوائب رئيسة.
3. بوساطة مكشاف توصيل حراري thermal condu ctivity detector من الضروري ان يتدفق الغاز الناقل خلال العمودين قبل تشغيل تيار الفتيلة filament Current (عموما يكون 100 مللي امبير) . اطفىء تيار الفتيلة في نهاية التحليل، واستشر المدرس على طرائق اضافية للتوقف.
4. في حالة عدم وجود جهاز قياس المساحة integrator مع وحدة كروماتوغرافيا الغاز، احسب المساحة على كل ارتفاع القمة في عرضها عند منتصف الارتفاع، او استعمل تقنية القطع والوزن Cut – and – Wigh technique (انظر الفقرة 19 – 2 من الكتاب النظري).

المصطلحات المعربة

A

absorbing species	اصناف ممتصة
accuracy	الدقة
acid rain	المطر الحامضي
adapter	الانبوب الموصل
additive	مادة مضافة
aliquot	قطفة
alkalinity correction	تصحيح قلوي
alkaloid	شبه قلوي
alloy	سبيكة
amalgem	ملغم
ampule	امبولة
analyte	المحلل
antidandruff	مقاوم القشرة
antifoaming	مضادالرغوة
aqua regia	الماء الملكي
ashing	تحويل الى رماد
ashless filter paper	ورقة ترشيح عديمة الرماد
aspirate	ترذذ
aspirator pump	منفاخ مرذذ
automatic pipet	ماصة ذاتية

B

back titration	التسحيح الراجع
balance	ميزان
base dissociation constant	ثابت تفكك القاعدة

blank	الانموذج المقارن
blank correction	تصحيح الانموذج
blank titration	تسحيح الانموذج المقارن
boiling stone	حجر الغليان
brass	الصفر
buoyancy correction	التصحيح نتيجة الطفو
buret	سحاحة
burner	مصباح

C

caking	التقشر
calbiration	مقايسة
capillary action	الخاصية الشعرية
carcinogenic	مادة مسرطنة
cast iron	حديد الصهر
cleaning solution	محلول التنظيف
clinical labs	مختبرات سريرية
cloudiness	التغيم
colorimetric reagent	كاشف لوني
coloumetry	قياس كمية الكهربائية
coloumn	عمود
Complexometric titration	تسحيح تكوين المعقدات
condenser	مكثف
confidencc levcl	مستوى الثقة
consumer products	منتجات استهلاكية
conveyer belt	الحزام الناقل
coprecipitation	الترسيب المشارك

corrosion	التآكل
creeping	التسلق
cuvette •	خلية

D

deaerated	غير مشبع بالهواء
decantation	الترويق
decumentation	التوثيق
deliver	تفريغ
derivative techniques	تقنيات المشتقة
desicant	العامل المجفف
desiccator	مجفف
detector	مكشاف
development time	زمن الاظهار
dials	اقراص
digestion	الهضم
dilution factor	معامل التخفيف
directions	توجيهات
dispensing pipet	ماصة التوزيع
dropping pipet	ماصة قطارة

E

electrical stopcock	محبس كهربائي
electrod dirft	انحراف الالكترود
electroanalytical techniques	تقنيات تحليلة كهربائية
electrogravimetry method	الطريقة الوزنية الكهربائية
electrolysis	التحلل الكهربائي
eluent	المزاح

eluating agent	كاشف الأزاحة
eluent	المزيح
emulsion	مستحلب
environment	بيئة
environmental concern	مؤسسة البيئة
equilibration time	زمن التوازن
Erlenmeyer flask	دورق مخروطي
erratic results	نتائج مخطوءة
evaporating dish	طبق التبخير
expanded scale	المقياس الموسع
extraction	استخلاص

F

filament current	تيار الفتيلة
filter aid	مساعد مرشح
fluted filter paper	ورقة ترشيح مخددة
flux	الصهر
fume hood	غرفة طرد الابخرة

G

glass electrode	الكترود زجاجي
Gooch curcible	بودقة كووج
grade	درجة
granulted zinc	الخارصين المحبب
ground glass	السطح الزجاجي
grating	محزز

H

handling	تناول
hard water	ماء عسر
heteropoly acid	حامض متعدد غير متجانس
hallow-cathod tube	انبوبة الكاثود المفرغ
homogeneous	متجانس
hygroscopic	مادة متميعة

I

ignition	الحرق
injcction	الحقن
integrator	جهاز قياس المساحة
intercept	المقطع المحصور
interferences	المتداخلات
iodized salt	الملح اليودي
ionic strength	القوة الايونية
ion — exchange	التبادل الايوني
ion — selective electrode	الكترود انتقائي - ايوني

K

key experiment	تجربة رئيسة

L

laboratory	مختبر
lambda pipet	ماصة صغيرة
laminar — flow	السريان الطبقي

lcast – squarcs	المربعات – الصغرى
light path	ممر الضوء
lime stone	حجر الكلس
limitations	تحديدات
limiting diffusion current	تيار الانتشار الحدي
linear scale	المقياس الخطي
mainpulation	معالجات
masking agent	عامل الحجب
mass	كتلة
matrixs	مكونات المحلول
maximum emission	الأنبعاث الأعظم
mean	معدل
mcasuring pipet	ماصة القياس
median	متوسط
meniscus	هلالي
metallochromic indicators	دلائل فلزية لونية
metal tag	قطعة معدنية
micropipet	ماصة مايكروئية
microsocpe sildes	شرائح زجاجية مجهرية
milliequivalents	مللي مكافئات
mineral	معدن
mixed solvent	مذيب ممزوج
moment	عزم
monchromator	موحد الطول الموجي
monodonate ligand	ليكاند احادي التكافؤ
mortar	هاون
muffle furnace	فرن

N

non flame method	طريقة بدون لهب

O

off– balance	عدم الاتزان
operating current	تيار العمل
optical scale	التدريج الضوئي
ore	الخام

P

parallax	موقع القراءة
parameters	متغيرات
peak height	ارتفاع القمة
piptization	الشبغرة
pestle	مدقة الهاون
pet food	طعام الكلاب
pipet	ماصة
plunger	المكبس
polarogram	البولاروغرام
potentiometry	قياس فرق الجهد
powder funnel	قمع المسحوق
precipitation titration	تسحيح ترسبي
preservative	حافظات
precision	ضبط
principles	اساسيات
primary contributor	المساهم الاولي

Q

quantitative techniques	تقنيات كمية

R

reagent grade	ذي درجة كاشف
reciving flask	دورق الاستبقال
redox titration	تسحيح الاكسدة- الاختزال
reducing agent	عامل مختزل
reductor	مختزل
reference electrode	الكترود مرجع
reference standards	مقاييس مرجعية
reliable	موثوق به
replicate determinations	تعيينات مكررة
reproducible	استرجاع
residue	متبقي
ribbed watch glass	زجاجة ساعة مضلعة
ribbon	شريط
rubber policeman	قضيبٌ زجاجي ذو نهاية مطاطية
rubber suction bulb	منتفخ مص مطاطي

S

sampling	اخذ العينة
scanning type	جهاز مسح
separation step	خطوة الفصل
separator funnel	قمع الفصل
simultaneous	اني
single-pan balance	ميزان ذو كفة واحدة
sintered glass curcible	بودقة ترشيح زجاجية
soft glass	الزجاج الرقيق
solder	اللحام
solvent front	جبهة المذيب

spattering	تناثر القطرات
spatula	سكين الوزن (ملعقة الصيدلي)
specific reagent	كاشف خصوصي
speeific volume	حجم نوعي
spectrophotometer	المطياف الضوئي
spiking	افساد
spin bar	قضيب تدوير
spotted plate	الصفيحة المبقعة
spray trap	مصيدة الرش
stablizer	مثبت
standard buffer solution	محلول منظم قياسي
standard deviation	انحراف قياسي
standardization	مقايسة
static charge	شحنة مستقرة
steel ingot	سبيكة الفولاذ
stirring rod	قضيب تحريك
stirrup	الركاب
stock solution	المحلول الام
stoicniometry	التوازن النسبي
stopcock	المحبس
strength	قوة
suction	التفريغ
super heating	فوق التسخين
supernatant	الطافي
supporting electrolyte	الالكتروليت الساند
syring	محقنة

T

tablets	اقراص
techniquc	تقنية
teflon	تفلون
theoretical plates	صفاح نظرية
thermal conductivity	التوصيل الحراري
thin – layer	الطبقة الرقيقة
titrant	المسحح
top loading	التحليل من الاعلى
trace analysis	تحليل الكميات الضئيلة
transfer pipet	ماصة النقل
transmittance	نفاذية
triple – beam balance	ميزان ثلاثي الذراع
turning	خراطة

U

unglazwd	غير مصقول

V

vacume desiccator	مجفف تفريغ
vacume filtration	ترشيح تحت التفريغ
vinegar	الخل
volumetric flask	دورق حجمي
volumetric pipet	ماصة حجمية

W

washing soda	صودا الغسيل
water hardness	عسرة الماء
water of hydration	ماء التيمؤ
wavelength drive	مدور الطول الموجي
weighing bottle	قنينة وزن

Atomic Weights

الاوزان الذرية : أخذت القيم من

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
اكتينوم	Ac	89	(227)
المنيوم	Al	13	26.98154
امريكيوم	Am	95	(243)
انتيمون	Sb	51	121.75
اركون	Ar	18	39.948
زرنيخ	As	33	74.9216
استاتين	At	85	(210)
باريوم	Ba	56	137.33
بركليوم	Bk	97	(247)
بريليوم	Be	4	9.01218
بزموث	Bi	83	208.9804
بورون	B	5	10.81
برزم	Br	35	79.904
كادميوم	Cd	48	112.41
كالسيوم	Ca	20	40.08
كاليفورنيوم	Cf	98	(251)
كاربون	C	6	12.011
سيريوم	Ce	58	140.12
سيزيوم	Cs	55	132.9054
كلور	Cl	17	35.453
كروم	Cr	24	51.996
كوبلت	Co	27	58.9332
نحاس	Cu	29	63.546
كوريوم	Cm	96	(247)
ديزبروزيوم	Dy	66	162.50
انشتينوم	Es	99	(254)
ايربيوم	Er	68	167.26
يوربيوم	Eu	63	151.96
فيرميوم	Fm	100	(257)
فلور	F	9	18.99840
فرانسيوم	Fr	87	(223)
كادولينيوم	Gd	64	157.25
كاليوم	Ga	31	69.72
جرمانيوم	Ge	32	72.59
ذهب	Au	79	196.9665
هافنيوم	Hf	72	178.49
هيليوم	He	2	4.00260
هولميوم	Ho	67	164.9304
هيدروجين	H	1	1.0079
انديوم	In	49	114.82
يود	I	53	126.9045
ايريديوم	Ir	77	192.22
حديد	Fe	26	55.847
كريبتون	Kr	36	83.80
لانثانيوم	La	57	138.9055
لاورنسيوم	Lr	103	(260)
رصاص	Pb	82	207.2
ليثيوم	Li	3	6.941
لوتيتيوم	Lu	71	174.967
مغنسيوم	Mg	12	24.305
منغنيز	Mn	25	54.9380
مندليفيوم	Md	101	(257)

أخذت القيم من Handbook of Chemistry and physics

Atomic Weights (cont.) الاوزان الذرية (تكملة)

العنصر	الرمز	العدد الذري	الوزن الذري
الزئبق	Hg	80	200.59
المولبيدنوم	Mo	42	95.94
النودميوم	Nd	60	144.24
النيون	Ne	10	20.179
النتونيوم	Np	93	237.0482
النيكل	Ni	28	58.70
النوبيوم	Nb	41	92.9064
النتروجين	N	7	14.0067
النوبليوم	No	102	(259)
الاوزميوم	Os	76	190.2
الاوكسجين	O	8	15.9994
البلاديوم	Pd	46	106.4
الفسفور	P	15	30.97376
البلاتين	Pt	78	195.09
البلوتونيوم	Pu	94	(244)
البولونيوم	Po	84	(209)
البوتاسيوم	K	19	39.0983
البراسيودميوم	Pr	59	140.9077
البروميثيوم	Pm	61	(145)
البروتكتينيوم	Pa	91	231.0359
الراديوم	Ra	88	226.0254
الرادون	Rn	86	(222)
الرنيوم	Re	75	186.2
الروديوم	Rh	45	102.9055
الربديوم	Rb	37	85.4678
الرثينيوم	Ru	44	101.07
السماريوم	Sm	62	150.4
السكانديوم	Sc	21	44.9559
السلينيوم	Se	34	78.96
السليكون	Si	14	28.055
الفضة	Ag	47	107.868
الصوديوم	Na	11	22.98977
السترونشيوم	Sr	38	87.62
الكبريت	S	16	32.06
التنتاليوم	Ta	73	180.9479
التكنيشيوم	Tc	43	(97)
التلريوم	Te	52	127.60
التربيوم	Tb	65	158.9254
الثاليوم	Tl	81	204.37
الثوريوم	Th	90	232.0381
الثوليوم	Tm	69	168.9342
القصدير	Sn	50	118.69
التيتانيوم	Ti	22	47.90
التنكستن	W	74	183.85
اليورانيوم	U	92	238.029
الفناديوم	V	23	50.9415
الزنون	Xe	54	131.30
اليتربيوم	Yb	70	173.04
اليتريوم	Y	39	88.9059
الخارصين	Zn	30	65.38
الزركونيوم	Zr	40	91.22

تمثل الاعداد في الاعداد الكتلية للنظير الاكثر استقراراً والاكثر شيوعاً ، لقد تم استعمال الأوزان الذرية المبينة في اعلاه لحساب أوزان الصيغة .

ارزان الصيغة Formula weights

$AgBr$	187.77
$AgCl$	143.32
Ag_2CrO_4	331.73
AgI	234.77
$AgNO_3$	169.87
$AgSCN$	165.95
$Al(C_9H_6NO)_3$ (اوكسينات)	459.44
Al_2O_3	101.96
$Al_2(SO_4)_3$	342.14
As_2O_3	197.84
As_2S_3	246.02
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$	244.27
$BaSO_4$	233.39
Bi_2O_3	465.96
C_2H_2 (استيلين)	26.04
C_2H_5NS (ثايواسيتاميد)	75.13
$C_6H_{12}O_6$ (كلوكوز)	180.16
C_6H_5OH (فينول)	94.11
$C_4H_8N_2O_2$ (ثنائي مثيل كلايوكزيم)	116.12
CO	28.01
CO_2	44.01
CON_2H_4 (urea)	60.06
$CaCO_3$	100.09
CaC_2O_4	128.10
$CaCl_2$	110.99
CaF_2	78.08
CaO	56.08
$Ca_3(PO_4)_2$	310.18
$CaSO_4$	136.14
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172.17
$Cd(OH)_2$	146.42
$Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$	548.23
Cr_2O_3	151.99
CuO	79.55
CuS	95.61
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	249.68
$Fe(C_9H_6NO)_3$ (اوكسينات)	488.30
$Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	392.13
Fe_2O_3	159.69
$Fe(OH)_2$	89.86
$Fe(OH)_3$	106.87
$FeSO_4$	151.90
$Fe_2(SO_4)_3$	399.87
$HCHO_2$ (حامض الفورميك)	46.03
$HC_2H_3O_2$ (حامض الخليك)	60.05
$H_2C_4H_4O_6$ (حامض التارتاريك)	150.09
$HC_6H_7O_6$ (حامض الاسكوربيك)	176.13
$HC_7H_5O_2$ (حامض البنزويك)	122.12
$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (حامض الاوكزاليك)	126.07
HCl	36.46
$HClO_4$	100.46
H_5IO_6	227.94
HNO_3	63.01
H_2O	18.02
H_2O_2	34.01
H_3PO_4	98.00
H_2S	34.08
H_2SO_4	98.07
Hg_2Br_2	560.99
Hg_2Cl_2	472.09
$HgCl_2$	271.50
HgO	216.59
HgS	232.65
I_2	253.81
$KB(C_6H_5)_4$	358.33
KBr	119.00
$KBrO_3$	167.00
KCN	65.12
KCl	74.55
$KClO_3$	122.55
$KClO_4$	138.55
$K_2Cr_2O_7$	294.18
$K_3Fe(CN)_6$	329.25
$K_4Fe(CN)_6$	368.35
$KHC_8H_4O_4$ (ثالات)	204.22
$KH(IO_3)_2$	389.91
K_2HPO_4	174.18
KH_2PO_4	136.09
KI	166.00
KIO_3	214.00
KIO_4	230.00
$KMnO_4$	158.03
KNO_3	101.10
K_2O	94.20
KOH	56.11
$KSCN$	97.18
K_2SO_4	174.25
$La(IO_3)_3$	663.61
$LiCl$	42.39
LiI	133.85
$Mg_2As_2O_7$	310.45
$Mg(C_9H_6NO)_2$ (اوكسينات)	312.61
$MgCO_3$	84.31
$MgNH_4AsO_4$	181.26

٢٣٧

Formula weights (cont.)

اوزان الصيغة (تكملة)

$MgNH_4PO_4$	137.31
MgO	40.30
$Mg(OH)_2$	58.32
$Mg_2P_2O_7$	222.55
$MgSO_4$	120.36
MnO_2	86.94
Mn_3O_4	228.81
NH_3	17.03
$(NH_4)_2C_2O_4 \cdot H_2O$	142.11
NH_4Cl	53.49
NH_4OH	35.05
$(NH_4)_2S_2O_8$	228.19
NO_2	46.01
$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	381.37
$NaBr$	102.89
$NaCHO_2$ (formate)	68.01
$NaC_2H_3O_2$ (acetate)	82.03
$NaC_7H_5O_2$ (benzoate)	144.11
$Na_2C_{10}H_{14}N_2O_8 \cdot 2H_2O$ (EDTA)	372.24
$NaCl$	58.44
$NaCN$	49.01
Na_2CO_3	105.99
$Na_2C_2O_4$	134.00
$NaHCO_3$	84.01
NaH_2PO_4	119.98
$NaNO_2$	69.00
$NaNO_3$	84.99
Na_2O	61.98
Na_2O_2	77.98
$NaOCl$	74.44
$NaOH$	40.00
Na_3PO_4	163.94
$Na_5P_3O_{10}$	367.86
$NaSCN$	81.07
Na_2SO_4	142.04
$Na_2S_2O_3$	158.10
$Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$	248.17
$NaZn(UO_2)_3(C_2H_3O_2)_9 \cdot 9H_2O$	1591.99
$Ni(C_4H\text{-}N_2O_2)_2$ (dimethylglyoxime)	288.92
NiO	74.70
P_2O_5	141.94
$PbBr_2$	367.01
$Pb(C_2H_5)_4$ (TEL)	323.45
$PbCl_2$	278.11
$PbCrO_4$	323.19
PbI_2	461.01
$Pb(NO_3)_2$	331.21
PbO	223.20
PbO_2	239.20
Pb_3O_4	685.60
$PbSO_4$	303.26
SO_2	64.06
SO_3	80.06
Sb_2S_3	339.68
SiO_2	60.08
$SnCl_2$	189.60
SnO_2	150.69
$SrCO_3$	147.63
SrC_2O_4	175.64
$SrSO_4$	183.68
TiO_2	79.90
$TlCl$	239.82
U_3O_8	842.08
V_2O_5	181.88
WO_3	231.85
$ZnCl_2$	136.29
ZnO	81.38
$Zn_2P_2O_7$	304.70

ملاحظة :

لقد تم استعمال اوزان الصيغة المبينة لجميع المسائل والامثلة في الكتاب النظري . مع ذلك ، فغالباً ماتحول الى عدد ملائم ذي ارقام ملحوظة . واذا استعملت الصيغة الوزنية كاملة ، فسيتغير الجواب بمقدار − 1 في آخر رقم ملحوظ .

APPENDIX 2-A Solubility products*

ملحق 2 – A حواصل الاذابة •

المادة	التعبير الجبري للفعالية (التركيز)	K_{sp}	pK_{sp}†
هيدروكسيد الالمنيوم	$[Al^{3+}][OH^-]^3$	2×10^{-32}	31.70
ارسينات الباريوم	$[Ba^{2+}]^3[AsO_4^{3-}]^2$	7.7×10^{-51}	50.11
كاربونات الباريوم	$[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]$	5.1×10^{-9}	8.29
كرومات الباريوم	$[Ba^{2+}][CrO_4^{2-}]$	1.2×10^{-10}	9.92
اوكزالات الباريوم	$[Ba^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	2.3×10^{-8}	7.64
كبريتات الباريوم	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$	1.3×10^{-10}	9.89
هيدروكسيد البريليوم	$[Be^{2+}][OH^-]^2$	7×10^{-22}	21.15
هيدروكسيد اوكسيد البزموث	$[BiO^-][OH^-]$	4×10^{-10}	9.40
يوديد البزموث	$[Bi^{3+}][I^-]^3$	8.1×10^{-19}	18.09
كاربونات الكادميوم	$[Cd^{2+}][CO_3^{2-}]$	2.5×10^{-14}	13.60
هيدروكسيد الكادميوم	$[Cd^{2+}][OH^-]^2$	5.9×10^{-15}	14.23
اوكزالات الكادميوم	$[Cd^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	9×10^{-8}	7.05
كبريتيد الكادميوم	$[Cd^{2+}][S^{2-}]$	2×10^{-28}	27.70
كاربونات الكالسيوم	$[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]$	4.8×10^{-9}	8.32
فلوريد الكالسيوم	$[Ca^{2+}][F^-]^2$	4.9×10^{-11}	10.31
اوكزالات الكالسيوم	$[Ca^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	2.3×10^{-9}	8.64
فوسفات الكالسيوم	$[Ca^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2$	2.0×10^{-29}	28.70
كبريتات الكالسيوم	$[Ca^{2+}][SO_4^{2-}]$	1.2×10^{-6}	5.92
هيدروكسيد الكروم (II)	$[Cr^{2+}][OH^-]^2$	1.0×10^{-17}	17.00
هيدروكسيد الكروم (III)	$[Cr^{3+}][OH^-]^3$	6×10^{-31}	30.22
بروميد النحاس (I)	$[Cu^+][Br^-]$	5.2×10^{-9}	8.28
كلوريد النحاس (I)	$[Cu^+][Cl^-]$	1.2×10^{-6}	5.92
هيدروكسيد النحاس (II)	$[Cu^{2+}][OH^-]^2$	2.2×10^{-20}	19.66
يوديد النحاس (I)	$[Cu^+][I^-]$	1.1×10^{-12}	11.96
كبريتيد النحاس (II)	$[Cu^{2+}][S^{2-}]$	6×10^{-36}	35.22
ثايوسيانات النحاس (I)	$[Cu^+][SCN^-]$	4.8×10^{-15}	14.32
هيدروكسيد الحديد (II)	$[Fe^{2+}][OH^-]^2$	8×10^{-16}	15.10
هيدروكسيد الحديد (III)	$[Fe^{3+}][OH^-]^3$	4×10^{-38}	37.40
كبريتيد الحديد (II)	$[Fe^{2+}][S^{2-}]$	6×10^{-18}	17.22
ايودات اللنثانيوم	$[La^{3+}][IO_3^-]^3$	6.2×10^{-12}	11.21
بروميد الرصاص	$[Pb^{2+}][Br^-]^2$	3.9×10^{-5}	4.41
كاربونات الرصاص	$[Pb^{2+}][CO_3^{2-}]$	3.3×10^{-14}	13.48
كلوريد الرصاص	$[Pb^{2+}][Cl^-]^2$	1.6×10^{-5}	4.80
كرومات الرصاص	$[Pb^{2+}][CrO_4^{2-}]$	1.8×10^{-14}	13.74
هيدروكسيد الرصاص	$[Pb^{2+}][OH^-]^2$	1.2×10^{-15}	14.92
يوديد الرصاص	$[Pb^{2+}][I^-]^2$	7.1×10^{-9}	8.15

• تم تسجيل القيم قريبة من درجة حرارة الغرفة ، ومن مصادر مختلفة .

+ ان قيم الـ Ksp كلها معطاة لشكلين مميزين للسهولة في قراءة الجدول .

ملحق 2 – A (تكملة)

المادة	التعبير الجبري للفعالية (الفعالية)	K_{sp}	pK_{sp} †
كبريتات الرصاص	$[Pb^{2+}][SO_4^{2-}]$	1.6×10^{-8}	7.80
كبريتيد الرصاص	$[Pb^{2+}][S^{2-}]$	1×10^{-28}	28.00
فوسفات الامونيوم المغنيسيوم	$[Mg^{2+}][NH_4^{+}][PO_4^{3-}]$	3×10^{-13}	12.52
كاربونات المغنيسيوم	$[Mg^{2+}][CO_3^{2-}]$	1×10^{-5}	5.00
فلوريد المغنيسيوم	$[Mg^{2+}][F^{-}]^2$	6.5×10^{-9}	8.19
هيدروكسيد المغنيسيوم	$[Mg^{2+}][OH^{-}]^2$	1.8×10^{-11}	10.74
اوكزالات المغنيسيوم	$[Mg^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	8.6×10^{-5}	4.07
هيدروكسيد المنغنيز (II)	$[Mn^{2+}][OH^{-}]^2$	1.9×10^{-13}	12.72
كبريتيد المنغنيز (II)	$[Mn^{2+}][S^{2-}]$	3×10^{-13}	12.52
بروميد الزئبق (I)	$[Hg_2^{2+}][Br^{-}]^2$	5.8×10^{-23}	22.24
كلوريد الزئبق (I)	$[Hg_2^{2+}][Cl^{-}]^2$	1.3×10^{-18}	17.89
ايوديد الزئبق (II)	$[Hg_2^{2+}][I^{-}]^2$	4.5×10^{-29}	28.35
كبريتيد الزئبق (II)	$[Hg^{2+}][S^{2-}]$	4×10^{-53}	52.40
كبريتيد النيكل (II)	$[Ni^{2+}][S^{2-}]$	3×10^{-19}	18.52
ارسينات الفضة	$[Ag^{+}]^3[AsO_4^{3-}]$	1×10^{-22}	22.00
بروميد الفضة	$[Ag^{+}][Br^{-}]$	5.2×10^{-13}	12.28
كلوريد الفضة	$[Ag^{+}][Cl^{-}]$	1.8×10^{-10}	9.74
كرومات الفضة	$[Ag^{+}]^2[CrO_4^{2-}]$	1.2×10^{-12}	11.92
ايودات الفضة	$[Ag^{+}][IO_3^{-}]$	3.0×10^{-8}	7.52
ايوديد الفضة	$[Ag^{+}][I^{-}]$	8.3×10^{-17}	16.08
كبريتيد الفضة	$[Ag^{+}]^2[S^{2-}]$	6×10^{-50}	49.22
ثايوسيانات الفضة	$[Ag^{+}][SCN^{-}]$	1.1×10^{-12}	11.96
كاربونات الفضة	$[Sr^{2+}][CO_3^{2-}]$	1.1×10^{-10}	9.96
كرومات السترونتيوم	$[Sr^{2+}][CrO_4^{2-}]$	3.6×10^{-5}	4.44
اوكزالات السترونتيوم	$[Sr^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	1.6×10^{-7}	6.80
كبريتات السترونتيوم	$[Sr^{2+}][SO_4^{2-}]$	3.2×10^{-7}	6.49
بروميد الثاليوم (I)	$[Tl^{+}][Br^{-}]$	3.4×10^{-6}	5.47
كلوريد الثاليوم (I)	$[Tl^{+}][Cl^{-}]$	1.7×10^{-4}	3.77
ايوديد الثاليوم (I)	$[Tl^{+}][I^{-}]$	6.5×10^{-8}	7.19
كبريتيد الثاليوم (I)	$[Tl^{+}]^2[S^{2-}]$	5×10^{-21}	20.30
كبريتيد القصدير (II)	$[Sn^{2+}][S^{2-}]$	1×10^{-25}	25.00
كاربونات الخارصين	$[Zn^{2+}][CO_3^{2-}]$	1.4×10^{-11}	10.85
فروسيانيد الخارصين	$[Zn^{2+}]^2[Fe(CN)_6^{4-}]$	4.1×10^{-16}	15.39
هيدروكسيد الخارصين	$[Zn^{2+}][OH^{-}]^2$	1.2×10^{-17}	16.92
اوكزالات الخارصين	$[Zn^{2+}][C_2O_4^{2-}]$	2.8×10^{-8}	7.55
كبريتيد الخارصين	$[Zn^{2+}][S^{2-}]$	2×10^{-24}	23.70

ملحق 2 – B ثوابت تفكك الحامض والقاعدة

اسم النظام •	القاعدة المرافقة / الحامض المرافق	K_a	pK_a[1]	K_b	pK_b[1]
حامض الخليك	CH_3COOH/CH_3COO^-	1.75×10^{-5}	4.76	5.71×10^{-10}	9.24
الامونيا	NH_4^+/NH_3	5.56×10^{-10}	9.26	1.80×10^{-5}	4.74
الانلين	$C_6H_5NH_3^+/C_6H_5NH_2$	2.54×10^{-5}	4.60	3.94×10^{-10}	9.40
حامض الارسنيك	$H_3AsO_4/H_2AsO_4^-$ (K_1)	6.0×10^{-3}	2.22	1.7×10^{-12}	11.78
	$H_2AsO_4^-/HAsO_4^{2-}$ (K_2)	1.05×10^{-7}	6.98	9.52×10^{-8}	7.02
	$HAsO_4^{2-}/AsO_4^{3-}$ (K_3)	3.0×10^{-12}	11.52	3.3×10^{-3}	2.48
حامض الارسينوز	$H_3AsO_3/H_2AsO_3^-$	6.0×10^{-10}	9.22	1.7×10^{-5}	4.78
حامض L – الاسكوربك (فيتامين C)	$HC_6H_7O_6/C_6H_7O_6^-$	9×10^{-5}	4.05	1.1×10^{-10}	9.95
حامض البنزويك	$C_6H_5COOH/C_6H_5COO^-$	6.14×10^{-5}	4.21	1.63×10^{-10}	9.79
حامض البوريك[1]	$H_3BO_3/H_2BO_3^-$	5.83×10^{-10}	9.23	1.71×10^{-5}	4.77
حامض البرومو خليك	$BrCH_2COOH/BrCH_2COO^-$	1.25×10^{-3}	2.90	8.00×10^{-12}	11.10
حامض n بيوتانويك	$CH_3CH_2CH_2COOH/CH_3CH_2CH_2COO^-$	1.52×10^{-5}	4.82	6.56×10^{-10}	9.18
الكاربونيك	$H_2CO_3(CO_2)/HCO_3^-$ (K_1)	4.45×10^{-7}	6.35	2.25×10^{-8}	7.65
	HCO_3^-/CO_3^{2-} (K_2)	4.7×10^{-11}	10.33	2.1×10^{-4}	3.67
حامض الكلوروخليك	$ClCH_2COOH/ClCH_2COO^-$	1.36×10^{-3}	2.87	7.34×10^{-12}	11.13
حامض الستريك	$H_3C_6H_5O_7/H_2C_6H_5O_7^-$ (K_1)	7.45×10^{-4}	3.13	1.34×10^{-11}	10.87
	$H_2C_6H_5O_7^-/HC_6H_5O_7^{2-}$ (K_2)	1.73×10^{-5}	4.76	5.77×10^{-10}	9.24
	$HC_6H_5O_7^{2-}/C_6H_5O_7^{3-}$ (K_3)	3.98×10^{-7}	6.40	2.51×10^{-8}	7.60
ثنائي مثيل أمين	$(CH_3)_2NH_2^+/(CH_3)_2NH$	1.7×10^{-11}	10.77	5.9×10^{-4}	3.23
ايثانول أمين	$HOC_2H_4NH_3^+/HOC_2H_4NH_2$	3.14×10^{-10}	9.50	3.18×10^{-5}	4.50
اثيل أمين	$CH_3CH_2NH_3^+/CH_3CH_2NH_2$	2.34×10^{-11}	10.63	4.28×10^{-4}	3.37
اثيلين ثنائي أمين	$NH_3C_2H_4NH_3^{2+}/NH_2C_2H_4NH_3^+$ (K_2)	1.4×10^{-7}	6.85	7.1×10^{-8}	7.15
	$NH_2C_2H_4NH_3^+/NH_2C_2H_4NH_2$ (K_1)	1.2×10^{-10}	9.93	8.5×10^{-5}	4.07
EDTA	H_4Y/H_3Y^- (K_1)	1.0×10^{-2}	2.00	1.0×10^{-12}	12.00
	H_3Y^-/H_2Y^{2-} (K_2)	2.16×10^{-3}	2.67	4.63×10^{-12}	11.33
	H_2Y^{2-}/HY^{3-} (K_3)	6.92×10^{-7}	6.16	1.45×10^{-8}	7.84
	HY^{3-}/Y^{4-} (K_4)	5.50×10^{-11}	10.26	1.82×10^{-4}	3.74

• ترجمة ثوابت التوازن لتفاعلات انتقال البروتون في المحلول المائي قرب درجة حرارة الغرفة من مصادر مختلفة.

تفاعل الحامض المرافق $$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O + A^- \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

تفاعل القاعدة المرافقة $$A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^- \quad K_b = \frac{[HA][OH^-]}{[A^-]}$$

(ملاحظة: لايحتاج الحامض المرافق أن يكون صنف متعادل، كما هو مبين اعلاه، ولكن يمكن كتابة تفاعلات مشابهة لأصناف HA^- A^{2-} و HA^- A (ومثيلاتها).

[1] [illegible] K_p كونها معطاة بشكلين [illegible] في قراءة الجدول

APPENDIX 2-B (cont.) ملحق 2 – B (تكملة)

اسم النظام	القاعدة المرافقة / الحامض المرافق	K_a	pK_a'	K_b	pK_b'
حامض الفلوروخليك	FCH_2COOH/FCH_2COO^-	2.59×10^{-3}	2.59	3.85×10^{-12}	11.41
حامض الفورميك	$HCOOH/HCOO^-$	1.77×10^{-4}	3.75	5.65×10^{-11}	10.25
حامض الكلايكوليك	$HOCH_2COOH/HOCH_2COO^-$	1.48×10^{-4}	3.83	6.78×10^{-11}	10.17
هيدرازين	$H_2NNH_3^+/H_2NNH_2$	7.8×10^{-9}	8.11	1.3×10^{-6}	5.89
سيانيد الهيدروجين	HCN/CN^-	6.2×10^{-10}	9.21	1.6×10^{-5}	4.79
فلوريد الهيدروجين	HF/F^-	7.2×10^{-4}	3.14	1.4×10^{-11}	10.86
كبريتيد الهيدروجين	H_2S/HS^- (K_1)	5.7×10^{-8}	7.24	1.8×10^{-7}	6.76
	HS^-/S^{2-} (K_2)	1.2×10^{-15}	14.9	8.3×10^{0}	−0.9
هيدروكسيل أمين	$HONH_3^+/HONH_2$	1.1×10^{-6}	5.96	9.1×10^{-9}	8.04
حامض الهايبوكلوروز	$HClO/ClO^-$	3.0×10^{-8}	7.52	3.3×10^{-7}	6.48
حامض اليوديك	HIO_3/IO_3^-	1.7×10^{-1}	0.78	6.0×10^{-14}	13.22
حامض اللاكتيك	$CH_3CHOHCOOH/$ $CH_3CHOHCOO^-$	1.37×10^{-4}	3.86	7.28×10^{-11}	10.14
حامض الماليك	$H_2C_4H_2O_4/HC_4H_2O_4^-$ (K_1)	1.20×10^{-2}	1.92	8.34×10^{-13}	12.08
	$HC_4H_2O_4^-/C_4H_2O_4^{2-}$ (K_2)	5.96×10^{-7}	6.22	1.68×10^{-8}	7.78
حامض المالونيك	$HOOCCH_2COOH/$ $HOOCCH_2COO^-$ (K_1)	1.40×10^{-3}	2.86	7.16×10^{-12}	11.14
	$HOOCCH_2COO^-/$ $OOCCH_2COO^{2-}$ (K_2)	2.01×10^{-6}	5.70	4.97×10^{-9}	8.30
مثيل أمين !	$CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$	2.1×10^{-11}	10.68	4.8×10^{-4}	3.32
حامض النايتريلوخليك	H_3Y/H_2Y^- (K_1)	2.2×10^{-2}	1.65	4.5×10^{-13}	12.35
	H_2Y^-/HY^{2-} (K_2)	1.1×10^{-3}	2.95	8.9×10^{-12}	11.05
	HY^{2-}/Y^{3-} (K_3)	5.2×10^{-11}	10.28	1.9×10^{-4}	3.72
حامض الاوكزاليك	$HOOCCOOH/HOOCCOO^-$ (K_1)	5.36×10^{-2}	1.27	1.87×10^{-13}	12.73
	$HOOCCOO^-/OOCCOO^{2-}$ (K_2)	5.42×10^{-5}	4.27	1.85×10^{-10}	9.73
فينول	$C_6H_5OH/C_6H_5O^-$	1.00×10^{-10}	10.00	1.00×10^{-4}	4.00

APPENDIX 2-B (cont.) ملحق 2 - B (تكملة)

اسم النظام	القاعدة المرافقة / الحامض المرافق	K_a	pK_a'	K_b	pK_b'
حامض الفسفوريك	$H_3PO_4/H_2PO_4^-$ (K_1)	7.1×10^{-3}	2.15	1.4×10^{-12}	11.85
	$H_2PO_4^-/HPO_4^{2-}$ (K_2)	6.3×10^{-8}	7.20	1.6×10^{-7}	6.80
	HPO_4^{2-}/PO_4^{3-} (K_3)	4.2×10^{-13}	12.38	2.4×10^{-2}	1.62
حامض الفسفوروز	$H_3PO_3/H_2PO_3^-$ (K_1)	1.00×10^{-2}	2.00	1.00×10^{-12}	12.00
	$H_2PO_3^-/HPO_3^{2-}$ (K_2)	2.6×10^{-7}	6.59	3.8×10^{-8}	7.41
حامض o - فثاليك	$H_2C_8H_4O_4/HC_8H_4O_4^-$ (K_1)	1.12×10^{-3}	2.95	8.91×10^{-12}	11.05
	$HC_8H_4O_4^-/C_8H_4O_4^{2-}$ (K_2)	3.91×10^{-6}	5.41	2.56×10^{-9}	8.59
حامض البيكريك	$(NO_2)_3C_6H_2OH/(NO_2)_3C_6H_2O^-$	5.1×10^{-1}	0.29	1.9×10^{-14}	13.71
بيبريدين	$C_5H_{10}NH_2^+/C_5H_{10}NH$	7.6×10^{-12}	11.12	1.3×10^{-3}	2.88
حامض البروبونيك	$CH_3CH_2COOH/CH_3CH_2COO^-$	1.34×10^{-5}	4.87	7.48×10^{-10}	9.13
بيريدين	$C_5H_5NH^+/C_5H_5N$	6.0×10^{-6}	5.22	1.7×10^{-9}	8.78
حامض السالساليك	$C_6H_4OHCOOH/C_6H_4OHCOO^-$	1.05×10^{-3}	2.98	9.5×10^{-12}	11.02
حامض السكسنيك	$H_2C_4H_4O_4/HC_4H_4O_4^-$ (K_1)	6.21×10^{-5}	4.21	1.61×10^{-10}	9.79
	$HC_4H_4O_4^-/C_4H_4O_4^{2-}$ (K_2)	2.32×10^{-6}	5.64	4.32×10^{-9}	8.36
حامض السلفاميك	$H_2NSO_3H/H_2NSO_3^-$	1.03×10^{-1}	0.99	9.73×10^{-14}	13.01
حامض الكبريتيك	H_2SO_4/HSO_4^-	strong			
	HSO_4^-/SO_4^{2-} (K_2)	1.20×10^{-2}	1.92	8.34×10^{-13}	12.08
حامض الكبريتوز	H_2SO_3/HSO_3^- (K_1)	1.72×10^{-2}	1.76	5.81×10^{-13}	12.24
	HSO_3^-/SO_3^{2-} (K_2)	6.43×10^{-8}	7.19	1.56×10^{-7}	6.81
حامض التارتاريك	$H_2C_4H_4O_6/HC_4H_4O_6^-$ (K_1)	9.20×10^{-4}	3.04	1.09×10^{-11}	10.96
	$HC_4H_4O_6^-/C_4H_4O_6^{2-}$ (K_2)	4.31×10^{-5}	4.37	2.32×10^{-10}	9.63
حامض الثلاثي كلوروخليك	Cl_3CCOOH/Cl_3CCOO^-	1.29×10^{-1}	0.89	7.8×10^{-14}	13.11
ثلاثي مثيل أمين	$(CH_3)_3NH^+/(CH_3)_3N$	1.60×10^{-10}	9.80	6.25×10^{-5}	4.20
ترس (هيدروكسي مثيل) أمينوميثان	$(HOCH_2)_3CNH_3^+/(HOCH_2)_3CNH_2$	8.41×10^{-9}	8.08	1.19×10^{-6}	5.92

APPENDIX 2-C Formation constants of metal ion complexes*

ملحق 2 – C ثوابت التكوين لمعقدات أيون الفلزات•

أيون الفلز	خلات		امونيا				بروميد			كلوريد		
	log K_1	log K_2	log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	log K_1	log K_2	log K_3	log K_1	log K_2	log K_3
Ag^+	0.4	−0.2	3.2	3.8			4.2	3.0	1.8	2.8	2.2	0.0
Al^{3+}												
Ba^{2+}	0.4									−0.1		
Bi^{3+}							4.3	1.3	0.3	2.4	2.0	1.4
Ca^{2+}	0.5		−0.2	−0.6	−0.8	−1.1						
Cd^{2+}	1.3	1.0	2.6	2.1	1.4	0.9	2.2	0.8	−0.2	1.5	0.4	0.4
Ce^{3+}	1.7	1.0								0.1		
Co^{2+}			2.1	1.6	1.0	0.8				−2.4		
Cu^+			5.9	4.9							4.9(β)	
Cu^{2+}	1.8	1.1	4.3	3.7	3.0	2.3	0.3			0.1	−0.6	
Fe^{2+}						3.7(β)				0.4	0.0	
Fe^{3+}							−0.3	−0.5		1.5	0.6	−1.0
Hg^{2+}		•8.4(β)	8.8	8.7	1.0	0.8	9.0	8.3	1.4	5.3	7.5	1.1
Mg^{2+}	0.5		0.2	0.1	−0.3	−1.0						
Mn^{2+}			0.8	0.5						0.0		
Ni^{2+}	0.7	0.6	2.8	2.2	1.7	1.2						
Pb^{2+}	2.7	1.5					1.2	0.7	0.9	1.1	1.2	−0.4
Sn^{2+}							0.7	0.4	0.2	1.1	0.6	0.0
Sr^{2+}	0.4											
Zn^{2+}	1.0		2.4	2.4	2.5	2.1	0.2	−0.3	−0.6	−0.2	−0.4	

• ثوابت التكوين التدريجي معطاة ماعدا المؤشرة (B)، في هذه الحالة تعطي ثابت التكوين الكلي للمعقد. تعطى القيم لشكل مميز واحد (ماعدا لثوابت تكوين الـ EDTA للسهولة في قراءة الجدول.

APPENDIX 2-C Formation constants of metal ion complexes

ملحق 2 – C ثوابت التكوين لمعقدات أيون الفلزات

أيون الفلز	سيانيد log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	EDTA* log K_{MY}	يوديد log K_1	log K_2	log K_3	log K_4	NTA† log K_{MY}	اوكزالات log K_1	log K_2	ثايوسيانات log K_1	log K_2	log K_3	log K_4
Ag^{+}		19.9(β)			7.32			13.9(β)	−0.2		0.0			8.2(β)	1.1	0.7
Al^{3+}					16.13							13(β)				
Ba^{2+}					7.76					6.4	2.3					
Bi^{3+}									19.4(β_6)				1.1	1.1		
Ca^{2+}					10.70					8.2	3.0					
Cd^{2+}	5.5	5.1	4.6	3.6	16.46	2.4	1.6	1.0	1.1	9.5	3.5	1.8	1.0	0.7	0.6	1.0
Ce^{3+}											6.5	4.0				
Co^{2+}				19(β_6)	16.31					10.6	4.7	2.4	2.3	0.7	−0.7	0.0
Cu^{+}		24(β)	4.6	1.7			8.8(β)							12.1(β)		
Cu^{2+}					18.80					12.7	6.2	1.8				
Fe^{2+}				24(β_6)	14.33					8.8	4.7	3.0	1.0			
Fe^{3+}				31(β_6)	25.1					15.9	9.4	6.8	2.1	1.3		
Hg^{2+}	18.0	16.7	3.8	3.0	21.80	12.9	10.9	3.8	2.2					17.5(β)		
Mg^{2+}					8.69					7.0	3.4	1.0				
Mn^{2+}					13.79					7.4	3.9	1.9				
Ni^{2+}				22(β)	18.62					11.5	5.3	2.3	1.2	0.5	0.2	
Pb^{2+}					18.04	1.3	1.5	0.6	0.5	11.5		6.5(β)	1.1	1.4		
Sn^{2+}																
Sr^{2+}					8.63					5.0	2.5					
Zn^{2+}			17.5(β)	2.7	16.50	−1.3				10.5	4.9	2.7	1.6			

SOURCE: From L. Meites, ed., *Handbook of Analytical Chemistry* (New York: McGraw-Hill Book Company, 1963). المصدر من

*EDTA formation constants are for the reaction

• ان ثوابت تكوين الـ EDTA هي للتفاعل

$$M^{n+} + Y^{4-} \rightleftharpoons MY^{n-4}$$

†NTA formation constants are for the reaction

+ ان ثوابت تكوين NTA هي للتفاعل

$$M^{n+} + Y^{3-} \rightleftharpoons MY^{n-3}$$

APPENDIX 3-A Selected Standard and Formal Half-Cell Potentials

العنصر	نصف الخلية *	(ظروف جهد الصيغة)	E° (V)*	E_f° (V)*
المنيوم				
	$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$		−1.66	
انتيمون				
	$Sb_2O_3 + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Sb + 9H_2O$		+0.152	
	$Sb_2O_5 + 6H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 2SbO^+ + 9H_2O$		+0.581	
	$Sb(V) \rightleftharpoons Sb(III)$	6 *F* HCl		+0.82
زرنيخ				
	$As_2O_3 + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2As + 9H_2O$		+0.234	
	$H_3AsO_4 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_3AsO_3 + 3H_2O$		+0.559	
باريوم				
	$Ba^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ba$		−2.90	
بريليوم				
	$Be^{2+} + 2e \rightleftharpoons Be$		−1.85	
بزموث				
	$BiO^+ + 2H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + 3H_2O$		+0.32	
	$BiOCl + 2H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons Bi + 3H_2O + Cl^-$		+0.16	
بروم				
	$Br_2(aq) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$		+1.087	
	$Br_2(l) + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$		+1.065	
	$Br_3^- + 2e \rightleftharpoons 3Br^-$		+1.05	
	$2BrO_3^- + 12H_3O^+ + 10e \rightleftharpoons Br_2 + 18H_2O$		+1.52	
كادميوم				
	$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$		−0.403	
	$Cd(CN)_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4CN^-$		−1.09	
	$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd + 4NH_3$		−0.61	
كالسيوم				
	$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$		−2.87	
كاربون				
	$2CO_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2C_2O_4 + 2H_2O$		−0.49	
سيريوم				
	$Ce(IV) + e \rightleftharpoons Ce(III)$	1 *F* $HClO_4$		+1.70
		1 *F* HCl		+1.28
		1 *F* HNO_3		+1.60
		1 *F* H_2SO_4		+1.44

* تعطى الجهود بالفولت مقابل NHE، الذي يؤشر القيمة 0.000 فولت. والاشارات تطابق معاهدة ستوكهولم.

ان جهود الصيغة تقيس جهود الخلية للمحاليل الحاوية على إفورمالي تركيز الاصناف المزدوجة للاختزال – الاكسدة في الوسط المُعيّن. وترجع القيم الى درجة الحرارة 25°م.

APPENDIX 3-A (cont.)

ملحق 3 – A (تكملة)

العنصر	نصف الخلية	(ظروف جهد الصيغة)	E^0 (V)*	E_f^0 (V)*
كلور				
	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$		+1.359	
	$2HOCl + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Cl_2 + 4H_2O$		+1.63	
	$ClO_4^- + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons ClO_3^- + 3H_2O$		+1.19	
	$2ClO_3^- + 12H_3O^+ + 10e \rightleftharpoons Cl_2 + 18H_2O$		+1.47	
كروم				
	$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$		−0.56	
	$Cr(III) + e \rightleftharpoons Cr(II)$		−0.41	
		0.1–0.5 F H_2SO_4		−0.37
	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$		+1.33	
		1 F HCl		+1.00
		1 F $HClO_4$		+1.025
كوبلت				
	$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$		−0.28	
	$Co(III) + e \rightleftharpoons Co(II)$		+1.842	
		8 F H_2SO_4		+1.82
	$Co(NH_3)_6^{3+} + e \rightleftharpoons Co(NH_3)_6^{2+}$		+0.1	
نحاس				
	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$		+0.337	
	$Cu^{2+} + e \rightleftharpoons Cu^+$		+0.153	
	$2Cu^{2+} + 2I^- + 2e \rightleftharpoons Cu_2I_2$		+0.86	
	$Cu(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Cu + 2CN^-$		−0.43	
	$CuCl_2^- + e \rightleftharpoons Cu + 2Cl^-$		+0.177	
	$Cu(EDTA)^{2-} + 2e \rightleftharpoons Cu + EDTA^{4-}$	0.1 F EDTA. pH 4–5		+0.13
فلور				
	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$		+2.87	
ذهب				
	$Au^{3+} + 2e \rightleftharpoons Au^+$		+1.41	
	$Au^{3+} + 3e \rightleftharpoons Au$		+1.50	
	$Au(CN)_2^- + e \rightleftharpoons Au + 2CN^-$		−0.60	
هيدروجين				
	$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$	NHE	0.000	
	$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$		−0.828	
انديوم				
	$In^{3+} + 3e \rightleftharpoons In$		−0.33	
يود				
	$I_2(s) + 2e \rightleftharpoons 2I^-$		+0.5345	
	$I_3^- + 2e \rightleftharpoons 3I^-$		+0.536	
	$2ICl_2^- + 2e \rightleftharpoons I_2 + 4Cl^-$		+1.06	
	$2IO_3^- + 12H_3O^+ + 10e \rightleftharpoons I_2 + 18H_2O$		+1.19	
	$H_5IO_6 + H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons IO_3^- + 4H_2O$		+1.16	

APPENDIX 3-A (cont.) — الملحق 3 – A (تكملة)

العنصر	نصف الخلية	(ظروف جهد الصيغة)	E^0 (V)*	E_f^0 (V)*
حديد				
	$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$		−0.440	
	$Fe(III) + e \rightleftharpoons Fe(II)$		+0.771	
		1 F $HClO_4$		+0.735
		1 F HCl		+0.70
		10 F HCl		+0.53
		1 F H_2SO_4		+0.68
		2 F H_3PO_4		+0.46
	$Fe(CN)_6^{3-} + e \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$		+0.356	
رصاص				
	$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$		−0.126	
	$PbSO_4 + 2e \rightleftharpoons Pb + SO_4^{2-}$		−0.356	
	$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons PbSO_4 + 6H_2O$		+1.685	
	$PbO_2 + H_2O + 2e \rightleftharpoons PbO + 2OH$		+0.28	
ليثيوم				
	$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$		−3.045	
مغنسيوم				
	$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$		−2.37	
منغنيز				
	$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$		−1.19	
	$Mn(III) + e \rightleftharpoons Mn(II)$	7.5 F H_2SO_4		+1.5
	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6H_2O$		+1.23	
	$MnO_4^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$		+1.51	
	$MnO_4^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons MnO_2 + 6H_2O$		+1.695	
	$MnO_4^- + e \rightleftharpoons MnO_4^{2-}$		+0.564	
زئبق				
	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$		+0.792	
	$2Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$		+0.907	
	$Hg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Hg$		+0.854	
	$Hg_2Br_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Br^-$		+0.139	
	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$		+0.268	
		sat'd KCl, SCE		+0.242
	$Hg_2I_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2I^-$		−0.040	
موليبديوم				
	$Mo(VI) + e \rightleftharpoons Mo(V)$		+0.48	
		2 F HCl		+0.53
	$Mo(IV) + e \rightleftharpoons Mo(III)$	4.5 F H_2SO_4		+0.1
	$Mo(V) + 2e \rightleftharpoons Mo(III)$ (green)	2 F HCl		−0.25
	$Mo(V) + 2e \rightleftharpoons Mo(III)$ (red)	2 F HCl		+0.11
نيكل				
	$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$		−0.23	
	$Ni(OH)_2 + 2e \rightleftharpoons Ni + 2OH^-$		−0.72	

APPENDIX 3-A (cont.) ملحق 3 – A (تكملة)

العنصر	نصف الخلية	(ظروف جهد الصيغة)	E° (V)*	E°_{f} (V)*
نايتروجين				
	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$		+0.96	
	$NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$	1 *F* HNO_3		+0.92
	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$		+0.80	
	$HNO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons NO + 2H_2O$		+0.99	
	$N_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 2NH_3OH^+ + 2H_2O$		−1.87	
	$NO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$		+1.07	
اوكسجين				
	$O_3 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons O_2 + 3H_2O$		+2.07	
	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$		+1.229	
	$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$		+0.682	
	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 4H_2O$		+1.77	
بلاديوم				
	$Pd(II) + 2e \rightleftharpoons Pd$	4 *F* $HClO_4$		+0.987
فسفور				
	$H_3PO_3 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_2 + 3H_2O$		−0.50	
	$H_3PO_4 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_3PO_3 + 3H_2O$		−0.276	
بلاتين				
	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$		+1.2	
	$PtCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Pt + 4Cl^-$		+0.73	
	$PtCl_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons PtCl_4^{2-} + 2Cl^-$		+0.68	
بوتاسيوم				
	$K^+ + e \rightleftharpoons K$		−2.925	
سيلينيوم				
	$Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se + 2H_2O$		−0.40	
	$H_2SeO_3 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons Se + 7H_2O$		+0.74	
	$SeO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2SeO_3 + 5H_2O$		+1.15	
فضة				
	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$		+0.799	
		1 *F* $HClO_4$		+0.792
	$Ag(II) + e \rightleftharpoons Ag(I)$	4 *F* HNO_3		+1.93
	$AgBr + e \rightleftharpoons Ag + Br^-$		+0.073	
	$AgCl + e \rightleftharpoons Ag + Cl^-$		+0.222	
		sat'd KCl		+0.197
	$AgI + e \rightleftharpoons Ag + I^-$		−0.152	
	$Ag_2O + H_2O + 2e \rightleftharpoons 2Ag + 2OH^-$		+0.342	
صوديوم				
	$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$		−2.713	
سترونشيوم				
	$Sr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sr$		−2.89	

APPENDIX 3-A (cont.) ملحق 3 – A (تكملة)

العنصر / نصف – الخلية	(ظروف جهد الصيغة)	E° (V)[a]	E_f° (V)[a]
كبريت			
$S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$		+0.141	
$2SO_3^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons S_2O_4^{2-} + 4OH^-$		−1.12	
$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$		+0.09	
$SO_4^{2-} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons SO_2 + 6H_2O$		+0.17	
	1 F H_2SO_4		+0.07
$S_2O_8^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$		+2.01	
$SO_3^{2-} + 3H_2O + 4e \rightleftharpoons S + 6OH^-$		−0.66	
ثاليوم			
$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$		−0.336	
$Tl(III) + 2e \rightleftharpoons Tl(I)$		+1.28	
	1 F HCl		+0.78
قصدير			
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$		−0.140	
$SnCl_4^{2-} + 2e \rightleftharpoons Sn + 4Cl^-$	1 F HCl		−0.19
$Sn(IV) + 2e \rightleftharpoons Sn(II)$		+0.154	
	1 F HCl		+0.14
تيتانيوم			
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$		−1.63	
$Ti^{3+} + e \rightleftharpoons Ti^{2+}$		−0.37	
$TiO^{2+} + 2H_3O^+ + e \rightleftharpoons Ti^{3+} + 3H_2O$		+0.10	
تنكستن			
$W(V) + 2e \rightleftharpoons W(III)$ (green)	12 F HCl		+0.1
$W(V) + 2e \rightleftharpoons W(III)$ (red)	12 F HCl		−0.2
$W(V) + e \rightleftharpoons W(IV)$	12 F HCl		−0.3
$2WO_3 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons W_2O_5 + 3H_2O$		−0.03	
$W(VI) + e \rightleftharpoons W(V)$	12 F HCl		+0.26
يورانيوم			
$U(IV) + e \rightleftharpoons U(III)$		−0.61	
	1 F HCl		−0.64
$UO_2^{2+} + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons U^{4+} + 6H_2O$		+0.334	
$UO_2^{2+} + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons U^{3+} + 6H_2O$		+0.019	
$UO_2^{2+} + e \rightleftharpoons UO_2^+$		+0.05	
$UO_2^+ + 4H_3O^+ + e \rightleftharpoons U^{4+} + 6H_2O$		+0.62	
فناديوم			
$V^{2+} + 2e \rightleftharpoons V$		−1.18	
$V^{3+} + e \rightleftharpoons V^{2+}$		−0.255	
$VO^{2+} + 2H_3O^+ + e \rightleftharpoons V^{3+} + 3H_2O$		+0.337	
	1 F H_2SO_4		+0.360
$VO_2^+ + 2H_3O^+ + e \rightleftharpoons VO^{2+} + 3H_2O$		+0.999	
خارصين			
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$		−0.763	
$Zn(NH_3)_4^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn + 4NH_3$		−1.04	

APPENDIX 3-B Selected polarographic half-wave potentials*

ملحق 3 – B
جهود نصف – الموجة الاقطابية البولاروجرافية

أيون الفلز	الالكتروليت السائد 1 F HCl	0.1 F $[Cl^-]$	NH_3/NH_4Cl, pH 10	السترات pH 4	1 F HCl
Al(III)	NR[†]	−1.75			
Bi(III)	−0.09			−0.19	
Cd(II)	−0.64	−0.60	−0.81	−0.59	−1.18
Co(II)		−1.20	−1.29	NR	−1.3
Cr(III)		−0.61, −0.85, −1.47	−1.43, −1.71		−1.38
Cu(II)	+0.04, −0.22	+0.04	−0.24, −0.51	−0.03	NR
Fe(II)		−1.3	−0.34 (A), −1.49	−0.05 (A)	
Fe(III)	>0	>0	ppt[‡]	+0.05	
Mo(VI)	−0.26, −0.63		−1.71		
Ni(II)		−1.1	−1.10	NR	−1.36
Pb(II)	−0.44	−0.40	ppt	−0.43	−0.72
Sn(II)	−0.1 (A), −0.47			−0.21 (A)	
Sn(IV)	−0.1, −0.47		>0.3, −0.52		
Tl(I)	−0.48	−0.46	−0.48	−0.45	>0
Zn(II)			−1.35	−1.04	NR

أيون الفلز	الالكتروليت السائد الطرطرات pH 4	EDTA, pH 7	1 F NaOH	1 F KSCN	$HOAc/OAc^-$, pH 5	7.3 F H_3PO_4
Al(III)	−1.79 (pH 2)		NR		NR	NR
Bi(III)	−0.14	−0.66	−0.6	>0	−0.25	
Cd(II)	−0.59	−1.27	−0.78	−0.65	−0.65	−0.15
Co(II)	−1.58	NR	−1.46	−1.08	−1.19	−1.20
Cr(III)				−1.05	−1.2	−1.02
Cu(II)	−0.03	−0.31	−0.41	>0, −0.54	−0.07	−0.09
Fe(II)	−0.12 (A)		−0.9 (A)	−1.5	NR	NR
Fe(III)	−0.12, −1.52	−0.15	ppt	>0	ppt	+0.06
Mo(VI)			NR		−0.6, −1.1, −1.2	0.0, −0.49
Ni(II)	−1.13	NR		−0.68	−1.1	−1.18
Pb(II)	−0.42	−1.37	−0.76	−0.44	−0.50	−0.53
Sn(II)	−0.18 (A), −0.49	−1.26	−0.73 (A), −1.22	−0.46	−0.16 (A), −0.62	−0.58
Sn(IV)			NR	−0.50	−1.1	−0.65
Tl(I)	−0.45	−0.50	−0.48	−0.52	−0.47	−0.63
Zn(II)	−1.04	NR	−1.53	−1.06	−1.1	−1.13

• تم عرض الجهود بشكل E1/2 ، V مقابل SCE عند 25°م. الجهود المؤشرة (A) هي موجات أنودية وعند وجود أكثر من جهد ، فإن الصنف يبدي أكثر من موجة واحدة.

+ يدل NR على عدم ملاحظة الاختزال في الالكتروليت السائد.

+ يدل الاختصار ppt على ان أيون العنصر يترسب في الالكتروليت السائد.

رقم الايداع في المكتبة الوطنية ببغداد ٤٦ لسنة ١٩٩١



مطبعة
دار الحكمة للطباعة والنشر
الموصل